ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1[er] AOUT 1910.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE PICARD.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique** adresse ampliation du Décret, en date du 22 juillet 1910, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. *Edwin Ray Lankester* pour remplir la place d'Associé étranger vacante par le décès de M. *Robert Koch*.

Il est donné lecture de ce Décret.

GÉODÉSIE. — *Sur la Mission géodésique de l'Équateur.* Note de M. **Bassot.**

L'Académie a été tenue au courant, par les rapports annuels de notre confrère, M. H. Poincaré, de tous les détails des opérations concernant la mesure de l'arc méridien de Quito, exécutée de 1899 à 1906 par le Service géographique de l'armée sous la direction du colonel Bourgeois. Aujourd'hui paraissent les deux premiers fascicules des Mémoires relatifs à cette mission.

Cette publication est faite par le Ministère de l'Instruction publique : elle comprendra dix Volumes : le premier est consacré à l'historique de la Mission; les Volumes II à V se rapportent aux divers observations concernant la triangulation proprement dite; les Volumes VI à X concernent les études d'Histoire naturelle, propres aux régions parcourues, d'après les observations faites et les documents recueillis par M. le D[r] Rivet, médecin militaire attaché à la mission, actuellement assistant au Muséum d'Histoire naturelle.

Le Service géographique prépare les cinq premiers Volumes, le Muséum les cinq derniers.

Des deux fascicules présentés aujourd'hui, l'un a trait à une partie de la Zoologie, l'autre se rapporte à la triangulation de la chaîne méridienne et renferme le résumé des observations azimutales, ainsi que la discussion des résultats obtenus.

Je voudrais appeler l'attention de l'Académie sur ce dernier fascicule, où se trouve condensée ce que j'appellerai volontiers l'œuvre vive de la Mission. On y trouve la préparation de tout le canevas, avec les difficultés de la reconnaissance, avec les erreurs inévitables commises sur les visibilités, conséquence des indications erronées fournies par les indigènes sur les pics recoupés ; on y suit les observations sur le terrain, singulièrement retardées par les mauvais temps ou par les brouillards enveloppant les cimes, et qui, fréquemment aussi, ont dû être recommencées par le fait de signaux détruits ou imparfaitement rétablis. On ne sait ce qu'il faut louer le plus, de la ténacité montrée par les officiers observateurs pour triompher de toutes ces difficultés, ou de leur habileté pour tirer le meilleur parti des circonstances diverses dans lesquelles ils se sont trouvés au moment de pointer les signaux : on a dû varier les méthodes pour observer les angles, et opérer soit par tour d'horizon, soit par couples d'angles (méthode Schreiber) : dans l'un et l'autre cas, les observations ayant été faites suivant des règles précises, les résultats peuvent être considérés comme ayant même poids pour chaque angle et pour chaque station, ce qui était essentiel à obtenir pour l'homogénéité du travail.

Il a fallu, en raison de l'altitude considérable de la plupart des stations (de 2800^{m} à 4500^{m}), et afin de diminuer l'influence de la correction à apporter à la longueur mesurée de la base fondamentale de Riobamba, sise à l'altitude moyenne de 2786^{m}, pour la ramener au niveau de l'ellipsoïde de référence, choisir cet ellipsoïde, non point, comme d'habitude, au niveau du géoïde, c'est-à-dire au niveau de la mer, mais surélevé, de manière que la base fondamentale soit très voisine de sa surface. C'est ainsi qu'on fut conduit à adopter un ellipsoïde de révolution dont le grand axe est supérieur de 2800^{m} au grand axe de l'ellipsoïde de Clarke, adopté par la Géodésie française, dont l'aplatissement est $\frac{1}{293,465}$.

Un des chapitres les plus intéressants est celui où sont analysées les corrections à faire subir aux directions observées pour les appliquer sur l'ellipsoïde de référence qui vient d'être défini. Pour chaque station, on a fait

subir aux directions observées deux corrections, l'une relative à l'altitude des points visés, l'autre résultant de la non-coïncidence des sections normales de l'ellipsoïde avec les lignes géodésiques.

Le volume se termine par un chapitre consacré au calcul des erreurs, calcul fait en tenant compte de la méthode d'observation et de l'instrument. On en a conclu : 1° l'erreur moyenne d'une direction finale, exempte de toute erreur de division; 2° les erreurs moyennes qui s'appliquent à l'ensemble des observations faites avec chaque instrument.

Sans vouloir attacher aux nombres obtenus une signification plus précise que ne le comporte l'interprétation de la théorie des erreurs d'observation, les nombres n'en sont pas moins des indications qui permettent une comparaison des observations faites par la Mission de l'Équateur avec celles exécutées dans d'autres grandes opérations géodésiques : ils mettent en évidence l'excellence des instruments employés, construits par les frères Brunner, ainsi que la conscience et l'habileté des officiers opérateurs, car les erreurs moyennes des observations sont, malgré les difficultés rencontrées, d'un ordre égal à celui des erreurs d'observation qu'on trouve dans les triangulotions primordiales les plus précises, exécutées récemment soit en France, soit à l'étranger.

Le fascicule qui vient d'être analysé a été rédigé par le capitaine G. Perrier, le fils de notre regretté confrère, le général Perrier : il est écrit avec clarté et méthode, et dénote chez son auteur un rare esprit scientifique. Les calculs ont été faits, sous sa direction, par M. Hasse, calculateur principal du Service géographique.

CHIMIE MINÉRALE ET GÉOLOGIQUE. — *Action des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, ou d'acide carbonique et d'hydrogène, sur les oxydes de fer.* Note de MM. **A. Gautier** et **P. Clausmann**.

Nous avons montré dans une précédente Note ([1]) qu'en réagissant au rouge sur le fer ou ses oxydes, l'oxyde de carbone pur donne de l'acide carbonique et dépose un charbon qui s'unit partiellement au fer pour donner des carbures dont les acides ou la vapeur d'eau (de 500° à 700°) dégagent du méthane mêlé d'hydrogène ([2]).

([1]) *Comptes rendus*, t. 151, p. 16.

([2]) Nous plaçant dans ces recherches surtout au point de vue de l'étude des phénomènes géologiques, nous ne discutons pas le mécanisme de cette production de charbon

Au cours de cette réaction où le carbone se produit aux dépens de CO à température relativement basse et à l'état naissant, l'intervention de l'hydrogène serait-elle apte à produire directement des hydrocarbures ou à modifier dans un sens favorable à leur genèse les carbures de fer qui se forment?

Peut-on obtenir ainsi, par voie ignée, directement ou indirectement, et dans des conditions qui sont à peu près celles de la nature, des hydrocarbures tels que ceux qui se dégagent des terrains volcaniques?

A. *Action de l'oxyde de carbone mêlé d'hydrogène sur les oxydes de fer.* — Nous sommes partis d'une sidérose [1] confusément cristallisée. Elle se décomposait lentement vers 400°, très vivement vers 500°, suivant l'équation

$$3\,CO^3Fe = Fe^3O^4 + CO + 2\,CO^2 \text{ }(^2).$$

Sur l'oxyde ferrosoferrique provenant de la décomposition à 500° de 55g de ce minerai pulvérisé, on a fait passer, durant 11 heures, 17 litres du mélange $3\,CO + H^2$. On obtient ainsi une matière noire, lourde, magnétique, pesant près de 37g. Cinq heures de nouvelle chauffe dans le même mélange gazeux à 500° n'en diminuent pas sensiblement le poids. L'aimant permet alors de séparer de la matière noire ainsi obtenue 1g,2 environ d'une substance *a* très peu magnétique déposée surtout du côté de l'arrivée du gaz. Elle était formée d'un charbon pauvre en fer (7,88 pour 100), charbon très difficilement oxydable par les acides nitrique ou sulfurique même à chaud. 1g de ce charbon ferrugineux donne dans le vide, et à chaud seulement, 8cm³ de gaz occlus formé de 25 pour 100 de CO et 75 pour 100 d'hydrogène. L'acide sulfurique étendu n'en dégage ensuite sensiblement aucun autre produit gazeux.

La partie principale *b* de la matière noire ci-dessus était la plus ferrugineuse et la plus magnétique. Elle pesait 35g,5. Réchauffée encore 3 heures dans le mélange $3\,CO + H^2$, puis 7 heures encore dans l'oxyde de carbone pur (25 litres) toujours à 500° dans le but de lui enlever tout son oxygène, son poids se réduisit à 28g,5.

---

et de carbure de fer qui résulte sans doute de la formation passagère de fer-carbonyles se décomposant ensuite à plus haute température d'après une équation telle que

$$Fe(CO)^5 = Fe + 2\,C + CO + 2\,CO^2.$$

(1) Sidérose de Ria (Pyrénées-Orientales), compacte, assez pure, contenant fort peu d'hématite et 0,28 pour 100 d'argile seulement.

(2) Il apparaît en même temps 4 pour 100 d'hydrogène dû à la décomposition d'un peu d'eau combinée.

La matière ainsi obtenue a été alors soumise à l'examen. Chauffée à 100° en présence d'acide sulfurique étendu et dans le vide, 0g,500 de cette substance ont laissé 0g,0350 de charbon inattaqué, et ont donné 140cm³ de gaz, en même temps qu'il se dissolvait 0g,4004 de fer.

Les gaz ainsi formés étaient composés pour 100 volumes de

Méthane	9,56
Hydrogène	90,44

absence complète de gaz condensables par le brome ou par le froid.

Ces résultats montrent que cette substance est formée de charbon (7 pour 100 environ) mélangé de protoxyde de fer et de carbure de fer, ceux-ci presque à parties égales. Elle ne contient pas de fer libre proprement dit. Le carbure de fer répond lui-même à la composition $Fe^{12}C$ que décomposent les acides en donnant du méthane et de l'hydrogène dans les proportions de 1 à 10 trouvées plus haut. On remarquera que ce même carbure s'est produit aussi dans les expériences antérieures où nous faisions agir l'oxyde de carbone seul sur le fer réduit [1].

En faisant passer de la vapeur d'eau à 400° sur la matière brute précédente placée dans un tube de cuivre rouge, nous avons obtenu un gaz uniquement composé de

Méthane	4,01
Hydrogène	95,99

sans acide carbonique. Mais si l'on vient à chauffer le tube jusqu'à 650°, le méthane qui se forme disparaît presque entièrement, oxydé qu'il est à cette température par Fe^3O^4 qui, formé au contact de la vapeur d'eau, réoxyde alors le méthane à mesure qu'il se produit, comme le démontre dans ce second cas l'apparition d'une quantité très notable d'acide carbonique.

A 400°, comme à 650°, il ne se fait ni formol, ni aucune matière carburée liquide ou solide absorbable ou non par le brome.

B. *Action de l'acide carbonique et de l'hydrogène au rouge sur le fer.* — Cette action revient presque à la précédente, l'acide carbonique étant réduit au rouge par le fer qui s'oxyde, et se transformant en partie en oxyde de carbone. En somme, dans ce cas, sont en présence le fer et ses oxydes au rouge, l'acide carbonique et l'hydrogène en excès, enfin l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau qui se forment, conditions qui se réalisent presque nécessairement dans les fumerolles éruptives les plus chaudes.

---

(1) Voir ce Volume, p. 20.

Le fer employé avait été déposé sur de la ponce qu'on imprégnait préalablement de perchlorure de fer puis d'oxylate d'ammoniaque, et ensuite qu'on calcinait fortement dans un courant d'oxygène et finalement d'hydrogène. C'est sur la ponce ferreuse ainsi préparée et portée à 1250° qu'on a fait passer lentement un mélange gazeux formé de 2^{vol} d'hydrogène et 1^{vol} d'acide carbonique. Au sortir du tube, les gaz préalablement lavés à la potasse présentèrent la composition suivante :

CO	23,26
H	75,93
CH^4	0,15
Az	1,27

L'azote ici présent indique qu'un peu d'air a passé à travers des bouchons en plâtre insuffisants. Le CH^4 a été calculé d'après le CO^2 obtenu par explosion après que les gaz eurent été privés de tout CO^2 et de tout CO, celui-ci par lavage au Cu^2Cl^2 puis passage sur l'anhydride I^2O^5 à 100°.

Ainsi, dans ces conditions défectueuses en raison de l'oxygène présent qui a pu le brûler en partie, un peu de gaz méthane se produit même aux températures de 1250° à 1300° des laves fondantes, température qui tend à faire disparaître ce gaz dans ces conditions.

C. *Action de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène saturés de vapeur d'eau sur le peroxyde de fer.* — On a fait passer en 2 heures 7 litres d'un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène saturés de vapeur d'eau sur 5^g de peroxyde de fer pur placés dans une nacelle chauffée à 250°-300° à l'entrée du tube de porcelaine, cette température ayant été reconnue insuffisante pour permettre l'oxydation ultérieure des carbures d'hydrogène, que nous savions, par nos expériences antérieures, se former dans ces conditions. Le reste du tube était porté à 500°. Un ballon refroidi dans la glace et le sel permettait d'arrêter à la sortie du tube les produits les plus condensables. 50^{cm^3} d'eau ont été ainsi recueillis. Elle était neutre au tournesol; elle ne contenait qu'une trace de formol, mais tenait en suspension quelques paillettes neutres incolores très réfringentes. La même opération fut répétée à 600°.

Les liqueurs aqueuses recueillies dans les deux cas furent épuisées à l'éther pur (1). Celui-ci, évaporé lentement à 34°-35° dans un courant d'acide

(1) Éther soigneusement purifié et ne laissant par trace de résidu par évaporation dans un courant de CO^2.

carbonique, laissa un faible résidu insoluble dans l'eau, d'une substance incolore, soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, d'aspect et de consistance analogues à la vaseline, tachant le papier qu'elle rend transparent, sans que cette tache disparaisse même longtemps après ou s'étende bien sensiblement. Cette matière, qui semble inaltérable à l'air, finit par se concréter à demi, tout en conservant sa molesse et sans donner aucune apparence de cristaux. Elle fond alors à 35°-36°, température qui est celle où se liquéfient les hydrocarbures solides les plus simples des huiles de pétrole. Chauffée vivement au fond d'un petit tube, elle dégage une odeur grasse et se colore en brun comme le ferait une huile de vaseline surchauffée dans les mêmes conditions. Malheureusement la trop faible quantité de cette substance n'en a pas permis l'analyse élémentaire. Mais, par ses caractères et sa grande réfringence, cette substance paraît se rapprocher singulièrement des pétrolènes ou paraffènes. Nous nous proposons d'en reprendre bientôt l'étude.

En terminant, remarquons que dans nos premières expériences nous n'avons jamais obtenu que des traces d'hydrocabures quand nous faisions réagir directement et simultanément au rouge vif l'oxyde de carbone (ou l'acide carbonique), l'hydrogène et la vapeur d'eau sur le fer ou ses oxydes. C'est qu'à cette haute température, comme on l'a dit plus haut, les oxydes métalliques oxydent les hydrocarbures à mesure qu'ils tendent à se produire et donnent de l'acide carbonique. Sans doute, dans les profondeurs terrestres, en réagissant d'abord au rouge sur les oxydes réductibles, l'oxyde de carbone, mélangé ou non d'hydrogène, forme des carbures métalliques et métalloïdiques qui vont s'accumulant ou se disséminant dans les roches. Plus haut, lorsqu'à une température inférieure au rouge ils sont soumis à l'action de la vapeur d'eau, ils donnent alors, comme dans nos expériences, les hydrocarbures qui se dégagent des terrains volcaniques, et sans doute aussi ceux qui vont former les pétroles.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation catalytique des oxydes mixtes des alcools et des phénols*. Note de MM. **Paul Sabatier** et **A. Mailhe**.

Dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 823), nous avons expliqué le dédoublement catalytique des alcools au contact de certains oxydes, tels que l'oxyde de thorium, par la formation temporaire d'un éther-sel issu de l'alcool et de l'oxyde.

Nous avons fait connaître, dans plusieurs Communications antérieures, diverses conséquences de ce mécanisme, savoir la production directe des amines, des thiols et des éthers-sels ([1]).

De même, il était permis de penser que l'action directe d'un phénol sur le thorinate instable issu de l'action d'un alcool sur la thorine, pourrait donner lieu au déplacement de la thorine par le phénol, de fonction acide plus active. On aurait de la sorte successivement

$$\underset{\text{Alcool.}}{2(C^nH^{2n+1}.OH)} + ThO^2 = \underset{\text{Thorinate.}}{ThO(OC^nH^{2n+1})^2} + H^2O,$$

puis

$$\underset{\text{Thorinate.}}{ThO(OC^nH^{2n+1})^2} + \underset{\text{Phénol.}}{2(R'OH)} = \underset{\text{Oxyde mixte.}}{2(R'.O.C^nH^{2n+1})} + ThO(OH)^2,$$

et

$$ThO(OH)^2 = H^2O + \underset{\text{Régénérée.}}{ThO^2}.$$

Ainsi, la thorine, agissant sur un mélange de vapeurs d'un phénol et d'un alcool, devait produire par catalyse l'*oxyde mixte* issu de ce phénol et de cet alcool, c'est-à-dire un *phénate alcoolique,* pourvu que la vitesse de réaction du phénol sur le thorinate alcoolique surpassât la vitesse de destruction propre de ce dernier en oxyde alcoolique ou carbure éthylénique.

La déshydratation directe de l'alcool méthylique par la thorine n'ayant lieu qu'avec lenteur (en donnant lieu à de l'oxyde de méthyle), on pouvait prévoir que les oxydes mixtes phényliques et méthyliques pourraient être engendrés facilement par catalyse sur la thorine. C'est ce que l'expérience a vérifié :

Il suffit de diriger sur une colonne de thorine maintenue vers 390°-420°, le mélange des vapeurs d'alcool méthylique et d'un phénol, pour réaliser une méthode facile de préparation de l'oxyde mixte.

Le liquide condensé est séparé, par distillation fractionnée, de l'alcool méthylique non utilisé, ainsi que de la majeure partie du phénol qui a survécu. Les portions moyennes sont traitées par une solution de soude caustique, qui dissout le phénol et l'alcool et laisse l'oxyde, ainsi obtenu, très pur par une seule rectification.

En opérant de la sorte sur un mélange de 1^{vol} de phénol et de $1^{\text{vol}},5$ d'alcool méthylique, la décomposition propre de ce dernier est très peu

---

([1]) Paul Sabatier et A. Mailhe, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1909, p. 898, et t. 150, mai 1910.

importante : le phénol est transformé avec un excellent rendement en *phénate de méthyle*, ou *anisol* $C^6H^5.O.CH^3$, bouillant à 153°.

Dans les mêmes conditions, le métacrésol fournit entre 400° et 420°, avec un très bon rendement, le *métacrésylate de méthyle*, bouillant à 176°, $CH^3.C^6H^4.O.CH^3$.

L'orthocrésol donne de même l'*orthocrésylate de méthyle*, bouillant à 166°-167°. On avait indiqué pour ce composé un point d'ébullition plus élevé, 171° (1).

Le rendement est moins satisfaisant avec le paracrésol, où la formation du *paracrésylate de méthyle*, bouillant à 176°, se trouve gênée par une production assez abondante d'éther-oxyde issu du phénol seul.

Il en est de même avec le xylénol (1.3)-4, qui fournit le *xylénate de méthyle*, bouillant à 191°, identique à celui préparé antérieurement par Jacobsen (2).

Le thymol donne dans les mêmes conditions le *thymate de méthyle*, bouillant à 216°.

Le carvacrol fournit, avec un rendement plus élevé, le *carvacrolate de méthyle*, bouillant à 217°.

Le naphtol α dissous dans l'alcool méthylique donne vers 400°, avec un rendement voisin de $\frac{1}{3}$, le *naphtolate α de méthyle*, bouillant à 265°.

Le naphtol β fournit dans des conditions analogues le *naphtolate* β *de méthyle*, solide d'odeur agréable, qui fond à 72° et bout à 271°.

Les résultats sont au contraire négatifs avec les polyphénols, tels que la résorcine ou la pyrocatéchine, parce qu'ils forment avec la thorine des combinaisons assez stables qui ne se détruisent que lentement, en laissant l'oxyde souillé de produits charbonneux et donnant lieu à des réactions complexes que nous nous proposons d'élucider ultérieurement.

On pouvait s'attendre à ce que les alcools autres que l'alcool méthylique fourniraient vis-à-vis des phénols des résultats moins avantageux, parce que la thorine réalise beaucoup plus vite la déshydratation de ces alcools.

Pourtant, malgré la formation de carbures éthyléniques qu'il est impossible d'éviter complètement, la production directe des oxydes mixtes peut être réalisée pratiquement dans des conditions assez avantageuses en dirigeant sur la thorine, vers 420°, un phénol dissous dans un excès de l'alcool. Nous avons ainsi préparé :

---

(1) PINETTE, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXLIII, p. 37.

(2) JACOBSEN, *Deutsch. chem. Gesell.*, t. XI, p. 25.

Le *phénate d'éthyle*, bouillant à 170°;

Le *phénate de propyle*, bouillant à 190°;

Le *phénate d'isoamyle*, bouillant à 215°;

Le *paracrésylate d'éthyle*, bouillant à 189°.

Nous poursuivons l'étude de la réaction, pour en préciser les conditions les plus favorables et fixer le choix de l'oxyde catalyseur le plus avantageux.

Dans toutes les préparations qui viennent d'être décrites, on obtient toujours, en quantités plus ou moins importantes selon les cas, des produits supérieurs liquides ou solides, parmi lesquels figure toujours l'éther-oxyde du phénol étudié. Nous avons été ainsi conduits à penser que les *oxydes phénoliques* pourraient être obtenus par catalyse sur les oxydes. C'est ce que nous aurons l'honneur d'exposer dans une prochaine Note.

RAPPORTS.

Rapport sur un Mémoire de M. Schwœrer, *intitulé : « Sur les phénomènes thermiques de l'atmosphère »*, par M. E. **Bouty**.

M. Schwœrer, disciple de Hirn, dont il continue, en Alsace, la précieuse tradition scientifique, a soumis, le 4 juillet 1910, un Mémoire au jugement de l'Académie.

Dans ce Mémoire, M. Schwœrer étudie particulièrement l'équilibre adiabatique de l'atmosphère, en insistant sur le rôle essentiel joué par la vapeur d'eau.

Après avoir montré que l'équilibre adiabatique, constamment troublé par le rythme de la radiation solaire et des saisons, ne peut se trouver rigoureusement réalisé que d'une manière accidentelle, M. Schwœrer écrit la formule correspondant à cet équilibre, pour l'air supposé parfaitement sec, sous la forme bien connue qui donne la variation de température en fonction de la hauteur. On sait que c'est une fonction linéaire, le décroissement prévu par la théorie étant très sensiblement d'un degré centigrade par 100^m. Si la vapeur d'eau n'existe dans l'air qu'en quantité trop faible pour que la saturation soit atteinte dans un certain intervalle de hauteur, cette formule adiabatique peut remplacer la formule barométrique ordinaire pour le calcul des altitudes, et M. Schwœrer a eu l'occasion de constater qu'elle donne, pour une différence d'altitude ne dépassant pas 1000^m, des résultats aussi exacts que la formule usuelle.

Quand l'air est suffisamment humide pour que la détente adiabatique amène une condensation, il faut, à partir de la saturation, faire usage d'une formule que M. Schwœrer déduit d'une manière très élégante des données connues, par l'application des principes fondamentaux de la Thermodynamique.

Soient T et T_0 les températures absolues aux deux extrémités de la couche verticale que l'on considère, p et p_0 les pressions correspondantes de la vapeur d'eau saturée, v et v_0 les volumes spécifiques de la vapeur d'eau saturée à ces températures, r et r_0 les chaleurs latentes vulgaires de vaporisation correspondantes, la formule établie par M. Schwœrer est

$$(1) \qquad \left(1 + 123{,}30 \frac{T_0}{p_0 v_0}\right) \log \frac{T}{T_0} - 53{,}5 \frac{r_0}{p_0 v_0} = 0{,}2855 \log \frac{p}{p_0} - 53{,}55 \frac{r}{pv},$$

dans laquelle les unités adoptées sont : le kilogramme, le mètre et la grande calorie, et les logarithmes sont des logarithmes vulgaires.

A la partie théorique du Mémoire, fait suite une partie expérimentale des plus intéressantes. Un récipient, plongé dans un bain dont la température est maintenue constante, contient une certaine quantité d'eau et un linge mouillé suspendu dans son intérieur. La pression initiale ayant une valeur connue, on provoque la détente brusque et, l'appareil se trouvant aussitôt fermé, on laisse l'équilibre isotherme se rétablir lentement. On observe la valeur finale de la pression. Cette expérience, qui rappelle celle de Clément et Desormes, permet le calcul de la température atteinte par la détente adiabatique et par conséquent la vérification de la formule (1). Cette vérification a été poursuivie entre $1^{\text{atm}},5$ et 1^{atm}, et donne les résultats les plus satisfaisants. Inutile de dire que le refroidissement observé est bien plus faible que dans le cas de l'air sec.

M. Schwœrer étudie aussi, au moyen du même appareil convenablement modifié, la détente sèche qu'il emploie au calcul de $\frac{C}{c}$. Il trouve le nombre 1,3966 qui conduit, pour l'équivalent mécanique de la grande calorie, à 431,97 kilogrammètres. Ces nombres sont extrêmement voisins de ceux qu'on déduit en partant de la mesure de la vitesse du son dans l'air. L'auteur conclut que la valeur 432 kilogrammètres, adoptée par Hirn, est la plus probable. Peut-être pourrait-on objecter que, dans les expériences de détente, l'adiabatisme n'est jamais absolu, ce qui tendrait à abaisser légèrement la valeur de $\frac{C}{c}$ et par conséquent à relever celle de l'équivalent

mécanique. On sait que les expériences directes les plus récentes fondées sur le dégagement de chaleur par le frottement donnent 424 à 425. Le résultat obtenu par M. Schwœrer n'en est pas moins curieux par sa remarquable concordance avec le nombre déduit de la vitesse du son.

M. Schwœrer termine son Mémoire par quelques applications. Il calcule, par exemple, le degré de détente qu'il faut produire sur une masse d'air saturée à 30° pour l'amener à zéro, ainsi que le poids de la vapeur qui sera condensée.

Il examine enfin le cas où une masse d'air, primitivement saturée à 0°, est soumise à une détente assez lente pour être sensiblement isotherme. Une partie de la vapeur se congèle alors, fournissant, par sa chaleur latente de fusion, l'équivalent du travail mécanique effectué. M. Schwœrer donne la formule qui convient à ce cas particulier.

PLIS CACHETÉS.

M. G. Gaiffe demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 25 avril 1910.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient la Note suivante, dont l'Académie décide la publication :

Sur un procédé de radiographie stéréoscopique et cinématographique.

La radiographie stéréoscopique est excessivement compliquée par les moyens actuels, et la radiographie cinématographique est pour ainsi dire impossible.

Dans le premier cas, après avoir fait les deux images nécessaires sur des plaques de grandeur appropriée à la partie que l'on veut voir, il faut réduire ces photographies à la dimension voulue pour voir stéréoscopiquement, à moins d'essayer d'employer des stéréoscopes à vision directe, mais qui sont d'un réglage trop compliqué.

Au point de vue cinématographique, on ne peut pas avoir l'espoir de faire passer des plaques de dimensions considérables à une vitesse suffisante pour avoir la continuité des mouvements.

Or il existe actuellement des écrans phosphorescents sous l'action des rayons X et donnant des rayons violets, très actiniques par conséquent; j'ai pensé qu'il serait possible d'arriver à la stéréoscopie et à la cinématographie

directes en photographiant ces écrans luminescents au lieu de faire agir directement les rayons X sur la plaque photographique.

L'avantage de ce procédé est de permettre d'avoir dans les deux cas immédiatement des images de la dimension voulue.

La quantité des rayons émis par les écrans n'est pas considérable; il est besoin d'employer des objectifs absorbant au minimum les rayons violets, c'est-à-dire des objectifs en quartz par exemple.

On se trouve en présence d'une autre difficulté; c'est que ces objectifs sont translucides pour les rayons X et que, par conséquent, en plus de l'écran, on a la tache lumineuse faite par les rayons X qui ont traversé en ligne droite l'objectif.

Pour remédier à cet inconvénient, j'ai employé un procédé qui consiste à réfléchir l'image lumineuse de l'écran et à ne plus photographier dans un plan parallèle au plan de l'écran. On peut employer comme surface réfléchissante, soit un prisme en quartz à réflexion totale, soit un miroir plan métallique ou en verre argenté à la surface; de cette façon les rayons X qui ont traversé le corps continuent en ligne droite; les rayons violets que l'on cherche à photographier sont déviés pour être repris par la lentille de l'objectif, et l'on peut, à l'aide de masses de plomb suffisantes, mettre complètement la plaque photographique à l'abri de l'action des rayons X.

L'avantage d'un tel procédé permet en outre d'opérer commodément, quelle que soit l'orientation de l'écran.

On pourrait même, au besoin, pour éviter d'avoir miroir et lentille, se servir d'un prisme (en quartz ou tout autre matière translucide aux rayons violets) à réflexion totale dont une des surfaces, formant lentille, viendrait faire l'image sur la plaque photographique.

PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de trois candidats, qui devra être présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique pour une place d'Essayeur vacante à l'*Administration des Monnaies*, par suite d'une mise à la retraite.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de première ligne,

M. **Raoult** obtient l'unanimité des suffrages.

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de seconde ligne,

M. **Ravit** obtient l'unanimité des suffrages.

Au troisième tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de troisième ligne,

M. **Roser** obtient l'unanimité des suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique comprendra :

En première ligne.......... M. **Raoult**.
En seconde ligne............ M. **Ravit**.
En troisième ligne.......... M. **Roser**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *École Normale supérieure*, 5 *juin* 1910. *Inauguration du monument élevé à* Pasteur.

2° *The New Haven mathematical Colloquium*, by Eliakim Hastings-Moore, Ernest Julius Wilczynski, Max Mason.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur l'occultation de* η *Gémeaux par la planète Vénus*. Note de MM. **E.-M. Antoniadi**, **F. Baldet** et **F. Quénisset**, présentée par M. Deslandres.

1. Une occultation de η Gémeaux (actuellement de $3^{gr},5$) par la planète Vénus était prévue pour le 26 juillet 1910 à 15^h. Ce phénomène rare promettait d'être particulièrement intéressant parce que les rayons lumineux de l'étoile, devant traverser l'atmosphère de Vénus avant le premier contact et après le second, subiraient vraisemblablement certaines modifications, d'où l'on pourrait tirer quelques renseignements sur l'atmosphère de cette planète.

Les observations ont été faites à l'observatoire Flammarion de Juvisy. Nous avions chacun un des instruments suivants :

Observateur.	Instrument.	Ouverture.	Foyer.	Grossissement.
		m	m	
Quénisset.	Lunette équatoriale.....	0,240	3,750	140
Baldet.	Télescope Foucault....	0,150	0,911	200
Antoniadi.	Lunette...............	0,108	1,60	200

L'heure était donnée par un chronomètre marquant le temps sidéral et actionnant toutes les secondes un parleur électrique.

Le ciel, au moment de l'observation, était remarquablement pur dans la direction de Vénus. L'image de la planète, très agitée à son lever, a été relativement calme pendant l'observation.

L'immersion devait se produire du côté brillant.

A mesure que la planète s'est rapprochée de l'étoile, on a vu celle-ci diminuer très lentement et très légèrement d'éclat. Lorsque la planète a été presque en contact apparent avec l'étoile, le phénomène a changé brusquement et l'éclat de l'étoile a diminué avec une grande rapidité. En 2 ou 3 secondes elle s'est éteinte complètement sans avoir changé de coloration. Le bord de la planète ondulait à ce moment; il y a eu de ce fait une incertitude évaluée à $\pm 2^s$ dans l'observation de l'immersion.

L'émersion s'est produite du côté obscur.

L'image était alors beaucoup plus tranquille. Nous avons vu au moment de la réapparition comme un léger rayonnement, à peine perceptible, trembloter à une faible distance du terminateur. Nous avons eu une hésitation de près d'une demi-seconde avant d'avoir reconnu la présence certaine de l'étoile. Elle a augmenté rapidement d'éclat sans changer de couleur et a mis de 1,5 à 2 secondes avant d'avoir atteint son éclat maximum. Ensuite son éclat a augmenté très lentement et très légèrement à mesure que la planète s'est éloignée d'elle. Les durées indiquées ci-dessus ont été comptées en écoutant le parleur du chronomètre.

Les descriptions du phénomène faites par chacun de nous ont été en concordance complète.

Voici les heures des contacts en T. M. A. P.

Immersion....................	$15^h.2^m.9^s \pm 2^s$
Émersion.....................	$15.5.39 \pm 0,5$
Durée de l'occultation.........	$3.30 \pm 2,5$

2. Il est aisé de se rendre compte qu'on ne peut expliquer la variation d'éclat de l'étoile au moment des contacts (la variation lente constatée avant

et après étant fort probablement causée par un simple effet de contraste avec le fond du ciel de plus en plus illuminé à mesure que la distance au limbe de la planète diminue) en la supposant due à son diamètre apparent. Il faudrait en effet admettre qu'elle est vue sous un angle de 0″,1, ce qui est en désaccord avec ce que l'on sait sur les diamètres stellaires et ce qui entraînerait au reste certaines conséquences inadmissibles.

L'hypothèse qui semble convenir le mieux pour expliquer la variation d'éclat consiste à admettre que la lumière de l'étoile a été absorbée en traversant l'atmosphère de la planète, atmosphère constatée pendant les passages de Vénus devant le Soleil et aux époques des conjonctions inférieures.

Dans notre observation la variation d'éclat de l'étoile a duré de 1,5 seconde à 2 secondes, ce qui correspond à un déplacement de la planète de 0″,08 à 0″,11. A la distance où nous nous trouvions de Vénus au moment de l'observation, cela représente en nombres ronds de 80^{km} à 110^{km}. Telle aurait été la hauteur de l'atmosphère de Vénus qui aurait produit l'absorption constatée. Rappelons que M. Bouquet de la Grye avait trouvé une hauteur de 126^{km} en mesurant les clichés du passage de Vénus de 1882 pris à Puebla.

Il aurait été du plus haut intérêt de déterminer avec une précision aussi grande que possible la distance à laquelle le centre de la planète est passé de l'étoile. On aurait pu ainsi calculer la durée théorique de l'occultation, et la comparaison de la valeur ainsi obtenue avec celle observée aurait permis de calculer la déviation que les rayons lumineux avaient subie en traversant l'atmosphère de Vénus. Les photographies que nous avions tentées dans ce but ne permettront pas de déterminer cette quantité à cause de l'irradiation photographique qui a agrandi et déformé le petit disque de la planète. Les mesures micrométriques n'ont pas été faites à cause de la forte agitation de l'image avant et après le phénomène. Nous avons simplement apprécié sur les dessins de l'occultation que le centre de la planète était passé à 3″,5 au sud de l'étoile, avec une erreur évaluée à ± 1″. Or pour déterminer à une seconde près la durée de l'occultation il aurait fallu connaître la distance du centre de la planète à l'étoile à 0″,04 près. Nous pouvons cependant déduire de la valeur approchée donnée ci-dessus que la déviation du rayon lumineux n'a pas été supérieure à 0″,3.

Ce résultat semble indiquer (par analogie avec notre atmosphère terrestre) que l'étoile a été aperçue seulement, avec les moyens dont nous disposions, dans les parties hautes de l'atmosphère de Vénus, les parties basses étant probablement très absorbantes ou remplies de nuages.

Nous exprimons tous nos remercîments à M. Camille Flammarion pour avoir mis, avec beaucoup d'obligeance, son observatoire à notre disposition, ainsi qu'à M. de la Baume Pluvinel qui nous avait prêté son chronomètre.

ASTRONOMIE. — *Découverte d'une petite planète, présumée nouvelle.* Note de M. **José Comas Solà**, présentée par M. Bigourdan.

Un cliché photographique pris le 6 juin 1910, de la région de la comète de Halley, présente la trace d'un astre mobile qui, à $9^h 20^m$ temps moyen de Greenwich, occupait la position suivante :

Ascension droite	$153°20',5 = 10^h 13^m 22^s$
Distance polaire	$90°40',5$

La trace photographique indique un mouvement rapide vers le Sud, qui serait de l'ordre de 45′ par jour.

ASTRONOMIE. — *Étude d'une touffe ou bouffée de la comète de Halley.* Note de M. **José Comas Solà**, présentée par M. Bigourdan.

M. Iñiguez, directeur de l'Observatoire de Madrid, m'ayant envoyé, avec la plus grande bienveillance, plusieurs photographies de la comète de Halley, notamment des 6 et 7 juin, j'ai pu compléter mes observations des *globes* émis par le noyau le 4 juin (*Comptes rendus*, séance du 20 juin 1910).

En comparant une photographie de M. Iñiguez prise le 6 juin avec une autre prise par moi le même jour, mais 80 minutes auparavant, on peut identifier une même bouffée, mais déplacée d'une manière très sensible par rapport au noyau.

L'heure moyenne (temps civil moyen de Greenwich) de la pose de M. Iñiguez est $22^h 41^m$, et celle de la mienne $21^h 21^m$. Le déplacement relatif de cette bouffée, pendant ces 80 minutes, indique une vitesse de 37425^m par seconde. Dans tous ces calculs, j'admets que la perpendiculaire à la direction de la queue, entre le 4 et le 7 juin, formait un angle de 30° avec le rayon visuel allant au noyau. Je suppose, aussi, que pendant ces mêmes jours la parallaxe de la comète était de $12'',5$ et que la bouffée marchait en ligne droite.

Dans ma Note citée, je donnai la vitesse moyenne du globe le plus brillant le 4 juin, vers 22^h. Cette vitesse transversale était de 527^m par seconde. Je crois être très près de la vérité en admettant que la vitesse réelle de ce globe (et probablement de tous les autres) fut, en nombre rond, de 600^m par seconde.

Nous avons donc deux vitesses, pratiquement instantanées, d'une même bouffée. D'ailleurs, dans une photographie de M. Iñiguez, faite le 7 juin, on peut encore suivre celle-ci.

On pourra, alors, calculer les accélérations moyennes de la bouffée à des distances variables du noyau.

Dans toutes ces considérations, je donne comme certain, et tous les faits le font croire ainsi, que les globes aperçus le 4 juin et la bouffée objet de cette Note sont une même chose, avec cette seule différence que les globes se sont dilatés énormément à une certaine distance du noyau, ce qui eut pour effet de les faire évanouir visuellement.

D'ailleurs, j'avais indiqué cette probabilité dans la Note citée.

Voici un Tableau de quelques données et des résultats :

Dates.	Heures.	Distances au noyau en kilomètres.	Vitesses instantanées en mètres. Mesurées.	Calculées.
4 juin.......	21h.40m (globe)	4536	600	»
6 »	22. 1 (bouffée)	2356584	37425	26426
7 »	21.45 (bouffée)	6457736	»	58575

Pour calculer les accélérations α, en appelant V_m la vitesse moyenne du globe ou de la bouffée dans chaque intervalle, on peut écrire

$$\alpha = \frac{2V_m}{t}.$$

Avec cette formule, je trouve les accélérations moyennes suivantes, en retranchant dans chaque intervalle, comme il est naturel, la vitesse acquise de la vitesse moyenne :

Intervalles de temps.	Accélérations moyennes en mètres par seconde.
Du 4 au 6 juin.....................	$0^m,148$
Du 6 au 7 juin.....................	$0^m,248$

Il y a, comme on voit, une différence notable d'accélération entre l'un et l'autre intervalle, différence qui d'ailleurs est confirmée par celle qu'il y a entre les vitesses mesurée et calculée le 6 juin, comme on voit par le premier Tableau ci-dessus.

Cet accroissement de l'accélération, à mesure qu'augmente la distance au noyau, pourrait s'expliquer par les deux hypothèses suivantes : 1° En admettant une force attractive et très sensible dans le noyau de la comète; 2° En tenant compte de l'augmentation de la surface exposée à la force répulsive

solaire, au fur et à mesure que les globes se transforment en bouffées et que celles-ci grandissent.

La première hypothèse est admissible, mais très peu probable, eu égard aux grandes distances de cette bouffée au noyau; la seconde est tout à fait satisfaisante, à mon avis, puisque, malgré la grande légèreté des projections cométaires, l'action de la force répulsive solaire doit augmenter d'une manière très sensible à mesure que les molécules se trouvent plus distantes les unes des autres, et par suite présentent plus de surface exposée à la répulsion solaire.

Il est évident que cette circonstance imprévue peut rendre difficile la détermination de l'intensité de la force répulsive solaire s'exerçant, à un moment donné, sur des molécules gazeuses de même nature.

Quant aux variations de la force newtonienne du Soleil par l'effet des variations de distance des deux astres, elles n'ont pu évidemment influencer d'une manière sensible cet ensemble de phénomènes observés.

ASTRONOMIE. — *Occultation de η Gémeaux par Vénus, observée à l'Observatoire de Marseille.* Note de M. **Coggia**, présentée par M. E. Bouty.

Équatorial Eichens de $0^m,26$ d'ouverture.

		T. m. Marseille.
Immersion.	26 juillet 1910	$15^h 13^m 18^s$
Émersion.	»	$15^h 20^m 48^s$

Les conditions atmosphériques ont été mauvaises pendant l'observation. Le voisinage de l'horizon et un peu de vent rendent la planète excessivement ondulante. L'étoile η Gémeaux est étalée et offre l'aspect d'un pain à cacheter.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le théorème de Poisson et sur les invariants différentiels de Lie.* Note de M. **Th. de Donder**, présentée par M. H. Poincaré.

I. Dans une Note antérieure [1], j'ai montré que les paramètres différentiels de la forme intégrale $\sum_i \sum_k N_{ik}\, \delta_1 x_i\, \delta_2 x_k$ sont des invariants du système

---

(1) Th. de Donder, *Généralisation du théorème de Poisson* (*Comptes rendus*, 8 mars 1909).

canonique généralisé

$$(1) \qquad \frac{dx_i}{\sum_k \frac{\nu_{ki}}{\nu} \frac{\partial H}{\partial x_k}} = dt \qquad (i, k = 1, \ldots, 2m),$$

si les fonctions qui figurent dans ces paramètres différentiels sont des invariants de (1). Ajoutons que H peut renfermer t explicitement.

Si l'on remarque que $\sum_i \sum_k N_{ik} \delta_1 x_i \delta_2 x_k$ est un invariant intégral absolu du système (1), on pourra déduire cette généralisation du théorème de Poisson, du théorème suivant :

II. *Tout invariant ou paramètre différentiel, au sens de Lie,*

$$I\left(f_1, \ldots, \frac{\partial f_1}{\partial x_i}, \ldots, a_{ij\ldots}, \ldots, \frac{\partial a_{ij\ldots}}{\partial x_l}, \ldots\right),$$

d'une forme multilinéaire $F = \sum_i \sum_j \ldots a_{ij\ldots} \delta_1 x_i \delta_2 x_j \ldots$, *est un invariant du système*

$$(2) \qquad \frac{dx_i}{X_i} = dt \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

si $F, f_1, \ldots$ *sont des invariants de* (2).

Les $X_i, f_1, \ldots, a_{ij\ldots}$ sont des fonctions des x et de t. Les transformations ponctuelles de ce groupe infini peuvent renfermer t explicitement; on posera toujours $\delta t = 0$.

III. En considérant le groupe des transformations linéaires

$$\xi_i = \sum_1^n a_{ik} \xi'_k,$$

on obtiendra une extension d'un théorème dû à M. H. Poincaré (¹).

Toute forme invariante ou covariante de poids p

$$J(M_{ij\ldots}, \xi_i^{(1)}, \xi_i^{(2)}, \ldots),$$

de la forme multilinéaire en $\xi_i^{(1)}, \xi_i^{(2)}, \ldots$

$$F = \sum_i \sum_j \ldots M_{ij\ldots} \xi_i^{(1)} \xi_j^{(2)} \ldots,$$

(¹) H. Poincaré, *Méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, t. III, p. 36.

fournit un invariant fini, différentiel ou intégral $J\mu^{-p}$ *du système* (2), *si* $\sum^i \sum^{j\ldots} M_{ij\ldots}\, \delta_1 x_i\, \delta_2 x_j \ldots$ *est un invariant différentiel ou intégral et si* μ *est un multiplicateur de* (2).

Dans le covariant J, on remplacera les $\xi_i^{(1)}, \xi_i^{(2)}, \ldots$ par $\delta_1 x_i, \delta_2 x_i, \ldots$ ou par une ou plusieurs solutions aux variations de (2).

IV. *Tout invariant ou paramètre différentiel* $I\left(\varphi_1, \ldots, \frac{d\varphi_1}{dx_i}, \ldots\right)$ *d'un groupe infini* G *est un invariant de* (2), *si* $\varphi_1, \ldots$ *sont des invariants de* (2) *et si les* X_i *satisfont aux équations de définition* [1] *de* G.

V. Pour donner une application du théorème précédent, considérons le groupe des transformations de contact spéciales en x, y. On aura : Tout invariant ou paramètre différentiel du groupe des transformations de contact spéciales en x, y sera un invariant des équations canoniques

$$\frac{dx_i}{\frac{\partial H}{\partial y_i}} = \frac{dy_i}{-\frac{\partial H}{\partial x_i}} = dt \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

si les fonctions $\varphi_1, \ldots$ sont des invariants de ce système.

Dans le cas où H est indépendant de t, on obtient un théorème récent de M. H. Vergne (*Comptes rendus*, 25 avril 1910). Remarquons, après Lie (*loc. cit.*, p. 576), que les invariants différentiels du groupe considéré peuvent tous s'obtenir en répétant l'opération de Poisson-Hamilton : (φ_1, φ_2), $[(\varphi_1, \varphi_2), \varphi_3]$, etc.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques équations définissant des fonctions de ligne.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Émile Picard.

Considérons l'équation

$$(1) \qquad -\delta\psi_B^A = \int_C \psi_A^M \psi_B^M \,\delta n\, \delta s$$

formée par M. Hadamard dans son Mémoire sur l'équation d'équilibre des plaques élastiques encastrées, et soit ψ une fonction des points A et B et

[1] S. Lie, *Ueber Differentialinvarianten* (*Math. Ann.*, Band XXIV, 1884).

du contour C, qui vérifie l'équation (1) quelle que soit la loi de déformation du contour. Si en particulier on considère des contours dépendant de deux paramètres α et β, l'équation (1) devient une équation aux différentielles totales, dont la condition d'intégralité est

$$\int\int(\psi_A^M\psi_B^{M'}+\psi_B^M\psi_A^{M'})\psi_M^{M'}\left(\frac{\partial n}{\partial\alpha}\frac{\partial n'}{\partial\beta}-\frac{\partial n}{\partial\beta}\frac{\partial n'}{\partial\alpha}\right)ds\,ds'=0.$$

Cette condition étant vérifiée quelles que soient les fonctions $\frac{\partial n}{\partial\alpha}$ et $\frac{\partial n}{\partial\beta}$, il vient

$$(\psi_A^M\psi_B^{M'}+\psi_B^M\psi_A^{M'})(\psi_M^{M'}-\psi_{M'}^M)=0.$$

Cette nouvelle relation devant être vérifiée quel que soit le contour C, on trouve que ψ est une fonction symétrique des points A et B. Inversement, si l'on se donne une fonction symétrique des points A et B et un contour C_0, il existe une fonction des points A et B et du contour C coïncidant avec la fonction donnée quand C coïncide avec C_0 et vérifiant l'équation (1) quelle que soit la loi de déformation du contour.

Considérons maintenant l'équation

$$(2)\qquad 8\pi\,\delta\Gamma_B^A=\int\Delta_M\Gamma_A^M\Delta_M\Gamma_B^M\,\delta n\,ds,$$

dans laquelle $\Delta_M\Gamma_A^M$ désigne le paramètre différentiel du second ordre de Γ_A^M considéré comme fonction du point M. La fonction Γ de la théorie des plaques élastiques encastrées en est une solution. Si nous considérons une solution quelconque de l'équation (2), $\frac{1}{8\pi}\Delta_A\Delta_B\Gamma_B^A$ est une solution de l'équation (1), donc une fonction symétrique des points A et B. En raisonnant directement sur l'équation (2), on doit retrouver évidemment au moins cette condition; on trouve exactement la même condition, autrement dit que Γ est la somme d'une fonction symétrique et d'une solution de l'équation

$$\Delta_A\Delta_B u=0.$$

Soit de même l'équation

$$(3)\qquad 2\pi\,\delta g_B^A=\int\frac{dg_A^M}{dn}\frac{dg_B^M}{dn}\,\delta n\,ds,$$

que vérifie la fonction de Green. M. Hadamard a montré que d'une solution quelconque de cette équation on peut déduire une fonction vérifiant l'équa-

tion (1) pour une famille donnée de contours s'enveloppant les uns les autres. Ce n'est pas une solution au sens où nous l'entendons, mais nos raisonnements s'appliquent si l'on considère une famille donnée de contours à l'intérieur d'une certaine région dans laquelle resteront les points A et B, et qu'à l'extérieur de cette région la déformation du contour puisse être quelconque. Il vaut mieux écrire directement la condition d'intégralité de l'équation (3); on trouve que g est la somme d'une fonction symétrique des points A et B et d'une fonction du point A. C'est tout ce qu'on peut déduire de l'équation (3), si l'on ne fait pas sur la fonction g d'hypothèses complémentaires, comme de supposer qu'elle reste invariante pour un déplacement d'ensemble du contour C et des points A et B.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la convergence des séries de Dirichlet.* Note de M. **Harald Bohr**, présentée par M. Émile Picard.

1. Soit

$$f(s)=f(\sigma+it)=\sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-\lambda_n s} \tag{1}$$

une série de *Dirichlet* attachée à la suite de nombres

$$\lambda_1<\lambda_2<\ldots<\lambda_n<\ldots \qquad (\lim \lambda_n=\infty). \tag{2}$$

On sait que la série (1) possède deux droites de convergence $\sigma=\alpha$ et $\sigma=\beta$ ($\beta \geqq \alpha$), dont la première délimite la région de convergence ordinaire, tandis que la seconde, celle de convergence absolue; rappelons-nous encore que, dans le domaine $\sigma>\alpha+\varepsilon$, $|s|<$ const., la série (1) converge uniformément, ce qui n'a pas lieu en général pour tout le demi-plan $\sigma>\alpha+\varepsilon$.

Je me propose d'introduire dans cette Note une nouvelle droite de convergence $\sigma=\gamma$, que j'appellerai *droite de convergence uniforme*, telle que la série (1) converge uniformément pour $\sigma>\gamma+\varepsilon$, et non pour $\sigma>\gamma-\varepsilon$.

Sous certaines hypothèses restrictives sur (2), la droite de convergence uniforme joue un rôle essentiel pour la fonction $f(s)$ et peut être déterminée à l'aide de ses propriétés analytiques les plus élémentaires, ce qui n'a pas lieu pour la droite de convergence ordinaire $\sigma=\alpha$. On a, en effet, le théorème suivant :

Théorème I. — *Soit*

$$(3) \qquad 0 < \limsup_{n=\infty} \frac{\log n}{\lambda_n} = l < \infty; \qquad \frac{1}{\lambda_{n+1} - \lambda_n} = O(e^{\lambda_n(l+\delta)}) \text{ [1]}$$

(où le symbole O a la signification habituelle).

La série (1) *converge uniformément en tant que la fonction $f(s)$ est régulière et finie.* D'une façon plus précise : *Le nombre c étant tel, que la fonction $f(s)$ est finie et régulière pour $\sigma > c + \varepsilon$, et non pour $\sigma > c - \varepsilon$, on a*

$$\gamma = c.$$

Il en résulte, d'après un théorème de M. E. Lindelöf [2], le

Théorème II. — *La fonction $f(s)$ étant régulière au delà de la droite de convergence uniforme* (c'est-à-dire pour $\sigma > \gamma - \delta$), *elle prendra dans chaque bande $\gamma + \varepsilon > \sigma > \gamma - \varepsilon$ une infinité de fois toute valeur, à l'exception d'une seule, au plus.*

2. En me servant de la théorie des approximations diophantiques, j'ai démontré les théorèmes suivants :

Théorème III. — *La suite* (2) *ne satisfaisant à aucune relation de la forme*

$$c_1\lambda_1 + c_2\lambda_2 + \ldots + c_m\lambda_m = 0,$$

les c_n étant des nombres entiers (pas tous $= 0$), *la condition nécessaire et suffisante pour que la série* (1) *converge uniformément pour $\sigma \geqq \sigma_0$ est qu'elle converge absolument pour $\sigma \geqq \sigma_0$.*

Théorème IV. — *La condition du théorème précédent étant remplie, supposons de plus que la série* (1) *ne soit pas absolument convergente sur la droite $\sigma = \beta$. Dans ces conditions la fonction $f(s)$ ne sera pas finie dans le domaine $\sigma > \beta$, $t > \tau$, τ étant quelconque.*

Les théorèmes III et IV peuvent présenter un certain intérêt à cause de leur caractère arithmétique nouveau.

---

[1] C'est M. Schnee qui a introduit le premier les conditions (3) dans la théorie des séries de Dirichlet. Elles sont remplies en particulier pour les séries de la forme $\sum \frac{a_n}{n^s} = \sum a_n e^{-s \log n}$.

[2] *Mémoire sur certaines inégalités...* (*Acta Soc. sc. fennicæ*, t. XXXV, 1909).

3. Des théorèmes I, III et IV on peut facilement déduire le théorème suivant :

Théorème V. — *Si les conditions* (3) *et celles du théorème III sont remplies, la condition nécessaire et suffisante pour que la série* (1) *converge absolument pour* $\sigma \geqq \sigma_0$ *est que la fonction* $f(s)$ *représentée par* (1) *soit régulière et finie pour* $\sigma > \sigma_0$.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *La représentation proportionnelle et la methode des moindres carrés.* Note de M. A. **Sainte-Laguë**. présentée par M. Émile Picard.

Dans le problème de la *représentation proportionnelle*, on se propose de partager un entier N en entiers α, β, γ, ..., aussi *proportionnels* que possible à des nombres A, B, C, ... connus, de somme S. Dans le cas des élections, A, B, C, ... sont les suffrages réunis par les diverses listes et N le nombre des sièges à attribuer.

Pour que l'égalité des bulletins de vote soit aussi complète que possible, chacun des S électeurs doit avoir la même part d'influence. Les S électeurs étant représentés par N députés, chacun doit avoir $\frac{N}{S}$ députés, et en reçoit suivant les cas $\frac{\alpha}{A}$, $\frac{\beta}{B}$, $\frac{\gamma}{C}$, ..., d'où une erreur facile à évaluer pour chaque électeur. Si l'on cherche à rendre minima l'excès d'influence représentative acquise ainsi par certains électeurs, *on est conduit à la règle d'Hondt*. Si l'on s'adresse de façon analogue aux électeurs les moins représentés, pour qu'ils soient le moins lésés possible, *on trouve la règle des plus fortes fractions.*

Cherchons à appliquer ici la règle de Gauss, ou des moindres carrés, qui sert en Physique dans des cas analogues à comparer les précisions de deux mesures. La somme des carrés des erreurs commises, somme à rendre minimum, est alors $\sum A\left(\frac{N}{S} - \frac{\alpha}{A}\right)^2$. En développant les carrés, on a trois parties dont deux sont fixes; la troisième, qui dépend de la répartition adoptée, est $\sum \frac{\alpha^2}{A}$. Pour la rendre minimum, on remarque que l'accroissement de cette quantité, si l'on donne un siège de plus à la liste A, est $\frac{2\alpha+1}{A}$;

on est alors conduit à prendre les N plus petits des nombres

$$\frac{A}{1}, \frac{A}{3}, \ldots, \frac{A}{2\alpha-1}, \ldots, \frac{B}{1}, \frac{B}{3}, \ldots,$$

ou encore les N plus grands des nombres

$$\frac{A}{1}, \frac{A}{3}, \frac{A}{5}, \ldots, \frac{A}{2\alpha-1}, \frac{A}{2\alpha+1}, \ldots,$$

$$\frac{B}{1}, \frac{B}{3}, \frac{B}{5}, \ldots, \frac{B}{2\beta-1}, \ldots,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

d'où la *règle des moindres carrés :*

On divise les nombres A, B, C, ... *par les impairs consécutifs* 1, 3, 5, 7, ..., *puis on prend dans les diverses listes de quotients ainsi formés tous les plus grands nombres jusqu'à concurrence de* N. *Chaque groupe reçoit ensuite autant de sièges qu'il a eu de quotients dans ces* N, *pris parmi ceux qu'il avait fournis.*

Il est remarquable que cette règle ne diffère de celle d'Hondt, qu'en ce que les diviseurs successifs sont 1, 3, 5, 7, ..., et non plus 1, 2, 3, 4, ...

En comparant ces deux règles, on peut démontrer que la règle d'Hondt favorise les groupements des partis, qui augmentent, en se réunissant, le nombre total des candidats qu'ils risquent d'avoir; tandis que la règle des moindres carrés ne favorise ni les groupements ni les scissions (on se base, pour l'établir, sur le calcul des valeurs les plus probables du nombre des sièges obtenus par les diverses listes). On trouve encore que la règle d'Hondt donne plus de sièges aux majorités que celle des moindres carrés, le gain le plus probable pour une liste B, en minorité sur une liste A, étant de *un* siège sur *cinq* élections.

On est conduit à une règle plus complexe, mais analogue à celle qui précède, en remarquant que chaque député ne représente pas exactement le même nombre d'électeurs et appliquant encore la méthode de Gauss. Si enfin on remarque de même que chaque parti ne reçoit pas exactement le nombre de sièges auquel il a droit, une nouvelle application de la règle des moindres carrés conduit ici à la règle des grands restes, ou méthode suisse.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le dégagement de chaleur dans un mélange de radium et d'un sel phosphorescent.* Note (1) de M. **William Duane**, présentée par M. Lippmann.

J'ai fait l'année dernière plusieurs expériences, avec un calorimètre très sensible (2), qui avaient pour but de mettre en évidence la chaleur dégagée par un sel phosphorescent. Chaque fois que j'ai examiné le sel une ou deux heures après qu'il a été soustrait à l'influence de la lumière, j'ai trouvé un très faible dégagement de chaleur. En laissant le sel 24 heures dans l'obscurité, je ne suis plus parvenu à observer, dans la plupart des expériences, le moindre dégagement de chaleur; mais quelquefois la production de chaleur est restée mesurable, même après que la phosphorescence était devenue invisible à l'œil. Je ne peux donc pas affirmer que le dégagement de chaleur soit lié à la phosphorescence visible. Peut-être est-il dû à l'émission du rayonnement total (visible et invisible), ou peut-être faut-il l'attribuer à une réaction secondaire.

Ces recherches, toutefois, m'ont amené à examiner la question suivante : Quand une quantité connue de radium est mélangée avec un sel phosphorescent, le mélange dégage-t-il la même quantité de chaleur que le radium seul ? Il y a trois cas possibles : *a*. L'énergie des rayons du radium est absorbée (au moins en partie) en produisant des réactions chimiques. Dans ce cas, la chaleur dégagée par le mélange doit être, au début, moindre que la chaleur due au radium seul. — *b*. Les rayons du radium agissent sur les atomes et molécules du sel et libèrent une partie de leur énergie chimique ou atomique. Dans ce cas, la chaleur doit être plus grande que la chaleur du radium seul. — *c*. L'énergie des rayons du radium est rapidement transformée en énergie de phosphorescence sans autre réaction, et, dans ce cas, si toute la lumière phosphorescente est absorbée dans le récipient qui contient le mélange, la chaleur doit être la même que la chaleur du radium.

Pour élucider cette question, j'ai fait les expériences suivantes :

Le 3 décembre 1909, une certaine quantité d'un sel (obligeamment prêté par

(1) Présentée dans la séance du 25 juillet 1910.

(2) Voir *Comptes rendus*, 1er juin 1909.

Mme Curie), contenant du chlorure de radium et du chlorure de baryum bien pulvérisés, a été divisée en deux parties. Une partie A pesait 0g,0314 et a été scellée dans une petite ampoule de verre. La seconde partie B, pesant 0g,0206, a été mélangée avec 0g,267 de ZnS phosphorescent, et a été scellée dans une deuxième ampoule de verre. J'ai mesuré plusieurs fois les dégagements de chaleur des deux ampoules au moyen du calorimètre sensible, et j'ai également comparé leurs rayons γ avec les rayons γ d'une ampoule contenant 26mg,5 de chlorure de radium pur.

Le Tableau I résume les résultats :

TABLEAU 1.

Dates.	Quantité de $RaCl^2$ qui produit le même rayonnement γ. A.	B.	Dégagement de chaleur. Calorie par heure. A.	B.	Rapport $\frac{A}{B}$.
7 décembre..........	1,66	1,07			1,55
7 décembre..........			0,152	0,098	1,55
21 décembre..........	2,37	1,57			1,51
21 décembre..........			0,199	0,129	1,54
5 janvier..........	2,39	1,56			1,53
6 janvier..........			0,201	0,127	1,58

Le rayonnement γ et le dégagement de chaleur ont augmenté jusqu'au 21 décembre. Ceci est dû à l'accumulation de l'émanation et de l'activité induite, qui n'ont approximativement atteint leurs valeurs maxima qu'au bout de trois semaines.

Le rapport entre A et B (la sixième colonne) est le même, quelle que soit la date de l'expérience, et quelle que soit la méthode employée, rayonnement γ ou dégagement de chaleur. Il en résulte que le sel phosphorescent ne change pas le dégagement de chaleur du radium d'une manière appréciable.

Pour mesurer la chaleur dans le cas où la phosphorescence est produite par les rayons β et γ dans le willemite et le platino-cyanure de baryum, j'ai imaginé le dispositif suivant :

Je place une quantité du sel phosphorescent dans le calorimètre, et j'introduis dans le sel, au centre de la masse, un tube fin, dans lequel on peut faire descendre une très petite ampoule contenant du radium. Les parois du tube et de l'ampoule sont si minces que les rayons produisent une forte phosphorescence.

Deux comparaisons avec l'ampoule étalon de radium par la méthode des rayons γ ont montré que le radium renfermé dans la petite ampoule correspondait à un poids de 1mg,91 et 1mg,92 de $RaCl^2$.

Les dégagements de chaleur en descendant le radium au centre du sel phosphorescent sont les suivants :

TABLEAU II.

Sel phosphorescent employé.	Chaleur en calories par heure.
0g,67 de platino-cyanure de baryum	0,170
1g,19 de willemite	0,172
Pas de substance phosphorescente	0,171
Pas de substance phosphorescente	0,169

Il est évident que les dégagements de chaleur sont égaux, qu'il y ait un sel phosphorescent ou non.

Il résulte de ces deux séries d'expériences qu'il n'y a pas d'absorption appréciable d'énergie dans les réactions chimiques, et qu'il n'y a pas d'énergie chimique ou atomique libérée par les rayons.

Ces résultats sont intéressants au point de vue de la quantité d'énergie nécessaire pour influencer les organes de la vue. On a observé la scintillation produite sur le ZnS par une seule particule α, même quand sa vitesse est tombée jusqu'à $0,5 \times 10^9$ cm : s. L'énergie cinétique de la particule à cette vitesse est 8×10^{-7} erg. Cette énergie est à peu près celle qu'il faut pour monter $\frac{1}{100}$ de milligramme sur $\frac{1}{1000}$ de millimètre.

L'énergie qu'il faut pour produire la vision est plus petite que celle-ci, puisqu'une partie de la lumière seulement entre dans l'œil, et puisque toute l'énergie de la particule α n'est probablement pas transformée en énergie lumineuse.

Le dégagement de chaleur d'un gramme de radium pur, calculé à l'aide des données du *Tableau I*, est, pour le tube A, 110^{cal} et, pour B, 108^{cal} par heure. La différence des deux nombres est inférieure aux erreurs d'expériences. D'après le *Tableau II*, on calcule pour ce nombre 117^{cal} par heure, une valeur beaucoup plus grande que les précédentes.

Cette différence est probablement due à ce que le radium employé dans la seconde série d'expériences est de quelques années plus ancien que celui employé dans la première série, et contient, de ce fait, plus de produits de transformation du radium, notamment du polonium, qui dégage de la chaleur (1).

(1) Voir *Comptes rendus*, 21 juin 1909.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les relations entre le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphore pyromorphique.* Note [1] de M. **Pierre Jolibois**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans un récent travail [2] MM. Cohen et Olie ont nié que le phosphore rouge ordinaire fût un état défini. Ils affirment que la variété de densité 2,18 est une solution solide de phosphore blanc dans le phosphore de densité 2,34; que, de plus, la concentration de cette solution prend pour chaque température une valeur déterminée.

Cette manière de voir était contraire à l'expérience que j'avais déjà publiée [3], dans laquelle une trace d'iode amenait dès 280° le phosphore rouge à la densité 2,37. Ces savants indiquaient au contraire 2,18 comme densité d'équilibre à cette température. Dans leur travail ils ont fait remarquer que la densité du phosphore diminuait lorsqu'on le chauffait longtemps au-dessus de 450°; le phénomène était analogue à celui que j'avais décrit (*loc. cit.*), par lequel le phosphore pyromorphique après fusion et refroidissement avait pour densité 2,26 au lieu de 2,37.

Afin de savoir s'il y avait lieu de ne pas considérer le phosphore rouge comme une espèce définie, j'ai mesuré la tension de vapeur des trois variétés p. blanc, p. rouge, p. pyromorphique préparées par l'action de la chaleur seule ou en présence d'iode.

J'ai chauffé le phosphore dans un tube de verre relié à un petit manomètre contenant un alliage fondu de plomb et de bismuth. Le tout était chauffé depuis 125° jusqu'à 450° dans un bain d'azotates fondus. On établissait, d'un côté du manomètre, une pression donnée, et l'on mesurait la température lorsque les deux niveaux du manomètre étaient dans un même plan horizontal.

Je donnerai, dans un Mémoire détaillé, le dispositif expérimental et les nombres que j'ai obtenus.

J'ai d'abord constaté, par une voie différente de celle de M. Lemoine, la réversibilité du phénomène de vaporisation pour le phosphore rouge ordinaire.

A 404°, en laissant du phosphore blanc se condenser dans une partie refroidie du manomètre et en la chauffant après, on atteint, à 1 pour 100 près, au bout de 1 heure et demie, par des tensions descendantes, la même pression que l'on avait atteinte par des tensions croissantes. Cette expé-

---

(1) Présentée dans la séance du 25 juillet 1910.

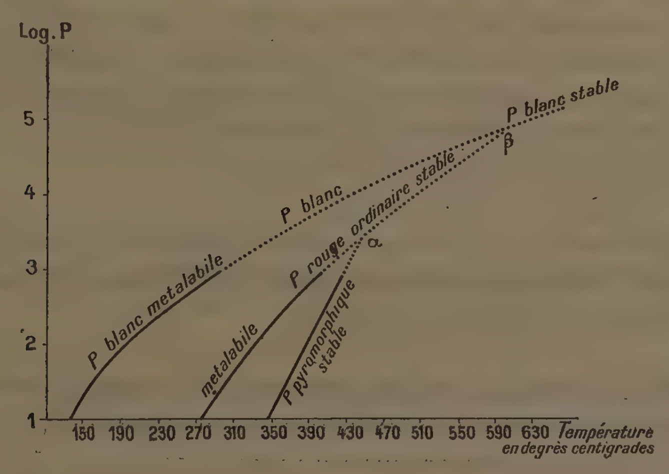
(2) Cohen et Olie, *Zeitschrift für Phys. Chem.*, t. LXXI, p. 1.

(3) Pierre Jolibois, *Comptes rendus*, juillet 1909.

rience prouvait déjà que le phosphore rouge est bien défini, puisque sa tension est indépendante de sa température de préparation (jusqu'à 400°).

Si l'on extrapole les courbes obtenues pour les trois variétés, on remarque qu'elles se coupent deux à deux (voir la *figure*). La courbe de tension du phosphore rouge coupe celle du phosphore blanc aux environs de 600°. La conclusion qui s'impose est que le phosphore blanc est l'état le plus stable au-dessus de 600°. Ce résultat est conforme à l'affirmation que Chapman [1] avait déduite du fait que le phosphore fondu à 630° était incolore, phénomène qui a été reproduit par Stock et Gomolka [2] et par moi. La température que j'ai trouvée est 610°.

La courbe de tension du phosphore rouge coupe celle du pyromorphique aux environs de 450°. Il devait en résulter à 450° un point critique du phosphore.



Afin de mettre en évidence les points critiques du phosphore, j'ai chauffé dans un tube en verre d'Iéna du phosphore rouge pulvérisé. Une pince thermo-électrique de Roberts Austen donnait la température du phosphore et la différence entre la température du phosphore et celle du four. On enregistrait photographiquement l'une en fonction de l'autre au moyen du galvanomètre double de Le Chatelier et Saladin.

On trouvait ainsi un point critique aux environs de 460° en présence d'une trace d'iode. J'ai pris cette expérience pour fixer la valeur de cette température parce que, l'iode agissant comme catalyseur, les déterminations faites avec du phosphore pur m'ont constamment donné un point

---

(1) *Journal de la Société chimique de Londres*, t. LXXV, 1889, p. 374.

(2) Stock et Gomolka, *Berichte*, t. XLI, 1909, p. 1603.

plus élevé, toujours distinct du point de fusion 610°. Le phosphore rouge ordinaire est donc stable au-dessus de 460°. Ceci explique la diminution de la densité du phosphore pyromorphique au-dessus de 460°.

Le phosphore de Hittorf cristallisé dans le plomb étant préparé à haute température contient toujours un mélange de cristaux violets et de paillettes rouges en petite quantité. Une fois corrigée du poids de plomb qui en est une impureté constante, comme l'a montré Stock, sa densité est inférieure à 2,30.

Le phosphore de Hittorf est donc un mélange de phosphore ordinaire cristallisé et de phosphore pyromorphique, ce qui justifie ce nouveau nom que Stock avait critiqué.

En résumé, j'ai montré par les courbes de tension de vapeur et par l'étude des points critiques du phosphore que le phosphore pyromorphique est stable au-dessous de 450°, le phosphore rouge ordinaire entre 450° et 610°, et, comme l'avait prévu Chapman, que le phosphore blanc est la variété en équilibre au-dessus de 610°. De plus, la théorie proposée par Cohen et Olie n'est pas conforme à l'expérience.

THERMOCHIMIE. — *Sur la chaleur de combustion de quelques dérivés hydronaphtaléniques.* Note de M. **Henri Leroux**, présentée par M. Émile Jungfleisch.

Les différents produits d'hydrogénation de la naphtaline étant connus, j'ai déterminé la chaleur de combustion de quelques-uns d'entre eux; les résultats obtenus sont les suivants :

		Chaleur de combustion		Chaleur de formation	
	Point d'ébullition.	par gramme.	par molécule à pression constante.	solide.	liquide.
	°	cal	Cal	Cal	Cal
Naphtaline $C^{10}H^8$	218	9631	1233,6	— 14,6	— 19
Naphtanetétrène $C^{10}H^{10}$....	210	10092	1313	»	— 25
Naphtanetriène $C^{10}H^{12}$.....	206	10239	1353	»	+ 4
Naphtanediène (¹) $C^{10}H^{14}$..	195	10581	1420	»	+ 6
Naphtanène $C^{10}H^{16}$........	190	10735	1462	»	+ 33
Naphtane $C^{10}H^{18}$..........	187	10874	1503	»	+ 61

(¹) Le naphtanediène a été obtenu en traitant, à 200°, le dibromonaphtane par la quinoléine : $C^{10}H^{16}Br^2 \rightarrow 2HBr + C^{10}H^{14}$.

Le nombre 9631 calories pour la chaleur de combustion de 1g de naphtaline est notablement inférieur à celui généralement admis 9693 ([1]). Stohmann indique 9628,3, moyenne de ses expériences, quelques-unes ayant été effectuées au Collège de France ([2]) avec le matériel dont je me suis servi; E. Fischer et F. Wrede ([3]), puis Auwers et Roth ([4]), donnent une valeur très voisine.

Du Tableau précédent, on déduit :

Naphtaline liquide	$+ H^2 =$ Naphtanetétrène......	$-$ 6^{Cal}
Naphtanetétrène	$+ H^2 =$ Naphtanetriène........	$+$ 29
Naphtanetriène	$+ H^2 =$ Naphtanediène........	$+$ 2
Naphtanediène	$+ H^2 =$ Naphtanène..........	$+$ 27
Naphtanène	$+ H^2 =$ Naphtane............	$+$ 28

On remarquera que :

1° Dans la série grasse, l'addition d'hydrogène à un composé éthylénique est constamment exothermique (30^{Cal} environ).

2° Dans le cas de la benzine, la valeur thermique du premier stade d'hydrogénation est $0^{\text{Cal}},8$ ([5]); elle est différente de celle des deuxième et troisième stades, 25^{Cal} et $26^{\text{Cal}},8$, ces dernières valeurs étant en accord avec ce qui se passe dans la série grasse.

Comme il était à prévoir, on observe dans la série hydronaphtalénique, deux minima correspondant, l'un à la production du naphtanetétrène, l'autre à la formation du naphtanediène.

Ces résultats thermochimiques sont en concordance avec les faits observés lors de l'hydrogénation de la naphtaline.

D'une part, en traitant la naphtaline par l'alcool amylique et le sodium, on produit le naphtanetriène, composé qui se forme également et avec facilité lors de l'hydrogénation catalytique par le nickel. Mais alors que la première méthode ne conduit pas aux dérivés plus hydrogénés, la seconde, dans des conditions bien déterminées, fournit le naphtane.

D'autre part, l'essai suivant d'hydrogénation par la méthode catalytique au platine montre que la naphtaline ne subit aucune modification : l'agitation prolongée du carbure en solution dans le cyclohexane et en présence de noir de platine actif ne pro-

---

([1]) Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIII, p. 302.

([2]) Stohmann, *Journal für praktische Chem.*, t. XL, p. 89.

([3]) E. Fischer et F. Wrede, *Lieb. Ann.*, t. CCCLXXIII, p. 258.

([4]) Auwers et Roth, *Lieb. Ann.*, t. CCCLXXIII, p. 262.

([5]) Stohmann, *Journal für praktische Chem.*, t. XLVIII, p. 453.

voque aucune absorption d'hydrogène. Au contraire, 15^g de naphtanetétrène, additionnés de noir de platine (3^g), absorbent en moins de 2 heures $2^l,500$ d'hydrogène, quantité correspondant à la transformation du naphtanetétrène en naphtanetriène. L'expérience prolongée pendant plusieurs heures n'a pas donné de dérivé plus hydrogéné.

Ainsi la formation du naphtanetétrène nécessite un apport d'énergie que la méthode d'hydrogénation catalytique au platine ne peut fournir, mais que fournissent les procédés d'hydrogénation au sodium ou au nickel.

La production du naphtanetriène à partir du naphtanetétrène, corrélative d'un dégagement thermique de 29^{Cal}, est par contre très facile avec les divers procédés.

Enfin la transformation du naphtanetriène en composé plus hydrogéné n'est réalisée que par l'application de la méthode au nickel.

Ces résultats permettent en outre de tirer quelques conclusions touchant les schémas par lesquels on représente habituellement la naphtaline.

La formule bihexagonale d'Erlenmeyer, le plus souvent adoptée, n'est pas en rapport avec la réalité des faits : étant donnée la nature benzénique de chacun des noyaux, la production du composé hexahydrogéné, à partir du dérivé tétrahydrogéné, devrait correspondre à un dégagement thermique de 28^{Cal} environ; le naphtanediène devrait alors se préparer avec facilité par hydrogénation du naphtanetriène en présence de noir de platine, ce qui n'est pas.

Le formule de Bamberger interprète mieux les résultats obtenus. Ce savant n'admet pas dans la naphtaline l'existence de deux noyaux benzéniques; il la représente par la réunion de deux systèmes hydrocarbonés (I).

I. II.

Si l'état d'équilibre est détruit par addition de 2^{at} d'hydrogène, la compensation des valences 9-10 donne lieu à la naissance d'un système benzénique juxtaposé à un noyau hydrogéné (II). Il semble que, dans ces conditions, la fixation de 2^{at} d'hydrogène, déterminant une modification

complète de la molécule, nécessite un apport d'énergie, ce qui est d'accord avec les faits observés.

Cette transformation une fois effectuée, la production du tétrahydrodérivé correspond à une valeur thermique normale $+ 29^{\text{Cal}}$. La formation du composé hexahydrogéné correspond également à un phénomène thermique normal $+ 2^{\text{Cal}}$: il faut, en effet, dans l'attaque du noyau benzénique, surmonter une résistance qui nécessite un supplément d'énergie ; enfin l'addition ultérieure de $2H^2$ se traduit régulièrement par 27^{Cal} et 28^{Cal}.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les combinaisons du chlorure de thorium avec l'ammoniac.* Note de M. **Ed. Chauvenet**, transmise par M. H. Le Chatelier.

Deux combinaisons ammoniacales de $ThCl^4$ ont été décrites jusqu'à ce jour, à $6AzH^3$ et à $8AzH^3$.

J'ai cherché à compléter l'étude de ces dérivés ammoniacaux, dont le nombre est beaucoup plus considérable. En réalité, le chlorure de thorium anhydre peut fournir avec l'ammoniac trois séries de combinaisons : les premières s'obtiennent en traitant $ThCl^4$ par AzH^3 liquide et en portant ensuite le produit ainsi préparé à des températures progressivement croissantes; d'autres, tout à fait différentes, se préparent en mettant en contact du gaz ammoniac avec $ThCl^4$ soit à chaud, soit même à la température ordinaire. Enfin l'un quelconque des composés de ce 2e groupe est susceptible de s'unir à AzH^3 liquide et de donner ainsi naissance à une nouvelle série de combinaisons qui sont des isomères des précédentes.

Première série.

Combinaisons.	Temp. approximative de la formation et de la décomposition sous la pression atmosphérique.	Chaleur de dissolution dans HCl.	Chaleur de fixation de *n* mol. d'AzH^3 sur $ThCl^4$.	Chaleur de fixation de 1 AzH^3 sur la combinaison immédiatement suivante.
	°	Cal	Cal	Cal
$ThCl^4, 18AzH^3$....	−23	+214,2	+225	+ 8,83
$ThCl^4, 12AzH^3$....	− 5	+139,7	+172	+ 9,86
$ThCl^4, 7AzH^3$....	+15	+ 82,75	+122,7	+11,76
$ThCl^4, 6AzH^3$....	+45	+ 73,14	+111,06	+15,23
$ThCl^4, 4AzH^3$....	vide sec à 15°	+ 61,7	+ 80	+20 (1)

Deuxième série.

Combinaisons.	Temp. approximative de la formation et de la décomposition sous la pression atmosphérique.	Chaleur de dissolution dans H Cl.	Chaleur de fixation de n mol. d'Az H³ sur Th Cl⁴.	Chaleur de fixation de 1 Az H³ sur la combinaison immédiatement suivante.
		Cal	Cal	Cal
$ThCl^4$, 7 AzH^3 [1].	20° pendant 25 jours de contact	+ 36,02	+169,43	+20,73
$ThCl^4$, 6 AzH^3 [1].	90° à 100° pendant 1 mois de contact	+ 35,5	+148,7	+22,15
$ThCl^4$, 4 AzH^3....	120° pendant 4 ou 5 jours	+ 37,3	+104,4	+26,1

Troisième série.

$ThCl^4$, 18 AzH^3....	—23°	+171,9	+267,3	+ 8,21
$ThCl^4$, 12 AzH^3....	— 5	+ 93,7	+218	+ 9,34
$ThCl^4$, 7 AzH^3 [1].	+20	+ 34,15	+171,3	+22,4
$ThCl^4$, 6 AzH^3 [1].	+55	+ 35,3	+148,9	

Il résulte du Tableau précédent que bien que certains termes de ces trois séries possèdent la même composition, ce sont des composés très différents; cette distinction est d'ailleurs confirmée par les réactions suivantes :

1° Les dérivés du 1ᵉʳ groupe sont décomposés par l'eau en ammoniaque et en thorine insoluble.

L'eau est sans action sur ceux du 2ᵉ groupe, tandis qu'elle dissocie les composés à 12 et à 18 AzH^3 de la 3ᵉ série, sans décomposer toutefois les termes suivants de cette même série (lesquels sont identiques aux deux premiers termes de la 2ᵉ série).

2° Si l'on soumet l'une quelconque des combinaisons du 1ᵉʳ groupe à l'action du vide sec, elle perd rapidement une partie de son ammoniac pour atteindre comme limite le dérivé $ThCl^4, 4AzH^3$. Au contraire le vide est sans action sur les combinaisons de la 2ᵉ série, ainsi que sur celles de la 3ᵉ à partir du terme $ThCl^4, 7AzH^3$, et il transforme les deux premiers termes de la 3ᵉ série en $ThCl^4, 7AzH^3$.

3° Chauffé au-dessus de 100°, un terme quelconque du 1ᵉʳ groupe donne d'abord $ThCl^4, 4AzH^3$; puis ce dérivé se transforme en son isomère de la 2ᵉ série; j'ai pu suivre cette transformation par la thermochimie: $ThCl^4, 4AzH^3$ a été chauffé d'abord pendant quelques heures à 120°; j'ai déterminé ensuite la chaleur de fixation des 4^{mol} de AzH^3 : le nombre a été trouvé égal à $+ 104^{Cal},9$ et non à $+ 80^{Cal}$.

Il semble donc que la 1ʳᵉ série est constituée par des composés d'addition, $ThCl^4 + n AzH^3$, tout à fait pareils aux chlorures d'aluminium ammonia-

---

[1] Ces deux composés sont identiques.

caux étudiés par M. Baud et aux chlorures de néodyme et de samarium ammoniacaux étudiés par M. Matignon.

Le 2e groupe comprend des combinaisons beaucoup plus stables, ne se laissant pas décomposer ni par l'eau, ni par l'action du vide; on pourrait attribuer à ces composés la constitution de chlorhydrates de thorium tétramide plus ou moins ammoniés :

$$Th \equiv (AzH^3Cl)^4, \quad Th \begin{cases} [AzH^2(AzH^4)Cl]^3 \\ AzH^3Cl \end{cases} \ldots$$

Enfin ces composés de la 2e série peuvent à leur tour, dans les conditions indiquées précédemment, fixer 2, 3, 8 ou 14 AzH^3 pour donner des dérivés d'addition tels que

$$Th \equiv (AzH^3Cl)^4 + n\,AzH^3.$$

Il résulte encore de ce qui précède, qu'au-dessus de 120° il n'existe qu'un seul dérivé ammoniacal $ThCl^4, 4AzH^3$, ou plutôt $Th(AzH^3Cl)^4$.

Ce composé mériterait une étude spéciale; je puis cependant dire dès maintenant qu'il donne naissance à de l'amidure, puis à de l'imidure de thorium : chauffé vers 250°-300°, il perd 4HCl et se transforme en amidure ou thorium tétramide

$$Th(AzH^3Cl)^4 = 4HCl + Th(AzH^2)^4;$$

au rouge, l'amidure donne la réaction suivante :

$$Th(AzH^2)^4 = 2AzH^3 + Th(AzH)^2.$$

Il est probable qu'à une température plus élevée encore, l'imidure se transformerait en azoture; c'est ce que je vérifierai prochainement.

Cette dernière série de réactions rapproche tout à fait le thorium des métalloïdes de la famille du carbone (titane, zirconium, etc.), tandis que la 1re série (composés d'addition, $ThCl^4 + n\,AzH^3$) fait plutôt penser à des analogies avec certains métaux : aluminium, néodyme, samarium, etc.

MÉTALLURGIE. — *Sur la « maladie de l'écrouissage » dans l'acier.* Note (1) de M. Georges Charpy, présentée par M. H. Le Chatelier.

M. le professeur Cohen a récemment décrit, sous le nom de *maladie de l'écrouissage*, des observations très intéressantes sur les transformations de l'étain. Un certain nombre de faits que nous avons observés depuis longtemps dans l'étude des transformations de l'acier, nous paraissent pouvoir être utilement rapprochés de ceux qui ont été signalés par M. Cohen.

(1) Présentée dans la séance du 25 juillet 1910.

On sait que l'une des modifications les plus importantes que peuvent subir les métaux est la cristallisation par recuit, ou plus exactement le développement progressif des grains cristallins qui constituent un métal, quand on maintient ce métal à une température convenable. Nous avons présenté, en 1893 [1] à l'Académie les premiers résultats obtenus dans l'étude de ce phénomène, par l'emploi de la micrographie dans le cas du laiton. La cristallisation par recuit de l'acier doux a fait, entre autres études, l'objet d'un important travail de M. Stead, qui a montré, en 1898, que le développement des grains de ferrite dans l'acier doux se faisait avec la plus grande rapidité, aux températures comprises entre 650° et 800°. En reprenant l'étude de ce phénomène, en tenant compte de l'état d'écrouissage du métal, nous avons constaté, et c'est là le point qui nous paraît mériter d'attirer l'attention, que, toutes choses égales d'ailleurs, l'écrouissage préalable du métal augmente, dans une proportion considérable, la vitesse de développement des grains de ferrite, à une température donnée. C'est ce que permettent de constater de nombreuses expériences; nous citerons, en particulier, la suivante :

On prend une barre d'acier doux présentant un grain fin uniforme; on la sépare en deux parties, dont l'une est conservée comme témoin tandis que l'autre est écrouie par étirage à la filière; les deux fragments sont ensuite recuits simultanément et maintenus pendant un certain temps à des températures comprises entre 650° et 800°.

Après refroidissement, on peut, en général, rien qu'en cassant les barres, constater à l'œil nu que le grain est beaucoup plus grossier dans la barre préalablement écrouie que dans l'autre. Si l'écrouissage n'a été que superficiel, on voit souvent, dans la même barre, un grain grossier à la périphérie, tandis que la région centrale présente un grain analogue à celui de la barre non écrouie.

L'examen microscopique permet de préciser le résultat et de constater que la différence ne réside que dans les dimensions des grains de ferrite. Le rapport des dimensions des grains peut prendre des valeurs considérables, car il semble qu'à une température convenable et qui varie avec la nature de l'acier, le développement des grains de ferrite ne soit pas limité et qu'on puisse ramener, au bout d'un temps suffisamment long, un bloc de métal à ne plus former qu'un seul grain.

Avec des aciers doux très pauvres en carbone et légèrement phospho-

---

(1) G. Charpy, *Influence de la température de recuit sur la structure et les propriétés mécaniques du laiton* (*Comptes rendus*, 1er semestre 1893, p. 1131).

reux, le phénomène est extrêmement marqué, et l'on observe facilement, après un même recuit, des grains dont les dimensions linéaires varient dans le rapport de 1 à 10, suivant l'état d'écrouissage préalable.

Ainsi, dans le spécimen que nous présentons à l'Académie, le volume des grains est, en moyenne, mille fois plus grand dans la partie écrouie que dans la partie non écrouie. Ce développement du grain ne modifie pas considérablement, comme l'on sait, les propriétés mécaniques que révèle l'essai de traction ordinaire, mais présente, en revanche, une influence énorme sur la fragilité du métal. Le travail spécifique de rupture ou résilience, tel qu'il est mesuré par l'essai de flexion sur barreaux entaillés, devient pratiquement nul dès que les dimensions des grains atteignent une certaine valeur. Dans certains cas, nous avons observé que des barres d'acier doux qui, après étirage à la filière, pouvaient subir une flexion très accentuée sans être détériorées, devenaient, après un recuit aux environs de 650°, assez fragiles pour se casser en tombant à terre. Ainsi, la diminution de malléabilité produite dans l'acier doux par l'écrouissage, loin d'être toujours atténuée par le recuit, comme on l'admet généralement, peut être, au contraire, très fortement exagérée lorsque ce recuit a lieu dans un certain intervalle de température, qui est, en général, voisin de 650°-800°. Ce phénomène s'observe également sur les aciers écrouis par les procédés les plus divers, fils tréfilés, tôles laminées à froid, aciers martelés ou emboutis à froid, etc., etc. Si l'on considère le grand nombre d'opérations du travail des métaux, qui sont susceptibles de produire un écrouissage et qui alternent avec des réchauffages, on sera conduit à reconnaître que le phénomène auquel est consacrée cette Note doit intervenir fréquemment pour modifier la qualité des produits métallurgiques et pourrait, sans doute, servir d'explication, dans bien des cas, à des ruptures jugées tout à fait anormales.

Dans certains cas, ce phénomène peut être utilisé comme un véritable révélateur de l'état d'écrouissage d'un métal. Supposons, par exemple, qu'on produise des empreintes sur un fragment de métal, puis qu'on le polisse de façon à faire disparaître tout relief. Si l'on recuit ce métal et si, après l'avoir attaqué chimiquement, on l'examine au microscope, on constate que les grains cristallins sont beaucoup plus développés dans les parties qui correspondaient aux creux les plus accentués; la différence de grosseur des grains peut être assez marquée pour être nettement visible à l'œil nu.

En résumé, les faits que nous venons de rappeler et un grand nombre

d'autres que nous avons pu observer nous conduisent donc à conclure que l'écrouissage préalable augmente dans une très forte proportion la vitesse de cristallisation par recuit.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions catalytiques par voie humide fondées sur l'emploi du sulfate d'alumine.* Note de M. J.-B. SENDERENS, présentée par M. Lemoine.

On connaît un certain nombre de réactions par voie humide pour lesquelles l'influence catalytique est universellement admise et dont le type classique est l'éthérification. Il en est d'autres où cette influence avait passé inaperçue et que les faits suivants serviront à démontrer.

I. *Préparation de l'éthylène.* — Lorsqu'on prépare l'éthylène au moyen de l'alcool éthylique et de l'acide sulfurique, on conseille, depuis Wœhler, d'ajouter un peu de sable afin d'éviter le boursouflement qui se produit à la fin de l'opération. J'ai constaté que la présence du sable avait un autre avantage, celui de favoriser la réaction et d'abaisser la température à laquelle elle se produit. On pourrait être tenté d'attribuer cette influence du sable à ce qu'il répartit la chaleur dans la masse; mais si, au lieu de sable, on emploie le sulfate d'alumine anhydre, qui ne répartit pas mieux la chaleur, on obtient de bien meilleurs résultats, comme le montre le Tableau suivant qui, pour un même mélange d'alcool et d'acide sulfurique, donne, à différentes températures, la production d'éthylène par minute :

	Températures (¹).				
	138°.	145°.	148°.	152°.	157°.
	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Mélange seul	0	?	6	8	12
Avec sable de Bordeaux	7,5	18	25,5	30	50
Avec sable de Fontainebleau	8	18,5	25	32	51
Avec sulfate d'alumine (²)	32	45	60	88	160

(¹) Dans toutes ces expériences, le réservoir du thermomètre était plongé dans le liquide du ballon.

(²) J'ai employé du sulfate d'alumine provenant soit de la déshydratation de ce sel, soit de la calcination modérée de l'alun ammoniacal; ce dernier m'a paru donner de meilleurs résultats. L'alumine et l'aluminate de soude se placent entre le sable et le sulfate d'alumine anhydre. Le sulfate hydraté est beaucoup moins actif; le sulfate de potassium ne l'est pas du tout.

Le sulfate d'alumine anhydre agit évidemment ici comme catalyseur, et il paraît difficile de ne pas attribuer au sable, quoique à un degré moindre, un rôle semblable.

J'employais le mélange généralement adopté (1^{vol} d'alcool à 95° et 2^{vol} d'acide sulfurique), auquel j'ajoutais 10^{g} de sulfate d'alumine anhydre pour 200^{cm^3} du mélange, dans un ballon de $0^{l},5$.

On peut interpréter le rôle du sulfate d'alumine en admettant qu'il forme avec l'acide éthylsulfurique un sulfate double d'aluminium et d'éthyle, lequel se détruit, aussitôt formé, en régénérant l'acide sulfurique avec production d'éthylène.

$$\text{(A)} \quad (SO^4)^3Al^2.SO^4HC^2H^5 = (SO^4)^3Al^2 + SO^4H^2 + C^2H^4.$$

II. *Éthérification.* — Les choses se passeront ainsi qu'il vient d'être dit, si l'acide sulfurique, comme dans le cas précédent, est employé en assez grand excès pour convertir tout l'alcool en acide éthylsulfurique.

Si, au contraire, l'alcool prédomine comme dans la préparation de l'éther, où le volume d'alcool employé est supérieur à celui de l'acide sulfurique, on conçoit que cet excès d'alcool agisse sur le sulfate double d'aluminium et d'éthyle pour donner de l'oxyde d'éthyle.

$$\text{(B)} \quad (SO^4)^3Al^2.SO^4HC^2H^5 + C^2H^5OH = (SO^4)^3Al^2 + SO^4H^2 + C^2H^5.O.C^2H^5,$$

réaction qui s'ajoute à celle de Williamson.

En comparant, en effet, le mélange employé seul d'alcool à 95° (4^{vol}) et d'acide sulfurique (3^{vol}) (1) avec ce même mélange additionné de 5 pour 100 de sulfate d'alumine anhydre, j'ai constaté que, dans le premier cas, la production d'éther ne devenait régulière qu'au voisinage de 140°, tandis que, avec le sulfate d'alumine, l'éther commençait à se produire à 110°, distillait régulièrement à 120°, et rapidement à 130°. L'addition du sulfate d'alumine paraît donc très avantageuse dans la fabrication industrielle de l'éther.

Au-dessus de 140°, la réaction marquée par l'équation (A) tend à se produire, en sorte que l'on a, en même temps que l'oxyde d'éthyle, une proportion d'éthylène d'autant plus grande que la température est plus élevée.

---

(1) Ce sont les proportions d'alcool et d'acide sulfurique généralement adoptées pour la préparation de l'oxyde d'éthyle.

Au-dessus de 140°, la réaction marquée par l'équation (A) tend à se produire, en sorte qu'on a, en même temps que l'oxyde d'éthyle, une proportion d'éthylène d'autant plus grande que la température est plus élevée.

J'avais espéré que l'addition du sulfate d'alumine aux mélanges des autres alcools avec l'acide sulfurique pourrait me permettre de préparer les oxydes alcooliques correspondants. Il n'en est pas ainsi : la formation d'oxyde alcoolique a été très faible avec le propanol et nulle avec l'alcool isobutylique. Quelle que soit la température à laquelle on opère, c'est toujours la réaction (A) qui se produit pour donner les carbures éthyléniques.

III. *Carbures éthyléniques.* — En même temps que ces carbures, il se forme des produits condensés, mais en bien moindre proportion que lorsque le mélange d'acide sulfurique et d'alcool forménique est chauffé seul, parce que le sulfate d'alumine abaisse la température de la réaction et la régularise.

C'est ainsi que le mélange de propanol (4^{vol}) et d'acide sulfurique (3^{vol}), employé seul, ne donne lieu à une réaction que vers 140°-145°, réaction qui se traduit par un dégagement tumultueux de gaz et une distillation abondante d'un liquide renfermant de l'hexylène avec une petite quatité d'oxyde de propyle. Le gaz dégagé contient 84 pour 100 de propylène absorbable par l'acide sulfurique.

En additionnant le mélange précédent de 5 pour 100 de sulfate d'alumine anhydre, le gaz commence à se dégager dès 100°, et, à 110°, sa vitesse est de 80^{cm^3} à la minute ; il renferme 95 pour 100 de propylène. On recueille peu de liquide jusqu'à 130° où le dégagement du gaz devient tumultueux. On a ainsi un procédé facile pour préparer le propylène.

Les mêmes phénomènes se reproduisent avec le mélange d'alcool isobutylique (4^{vol}) et acide sulfurique (3^{vol}) qui, avec 5 pour 100 de sulfate d'alumine donne dès 110°, et régulièrement à 120°-125°, un gaz renfermant 92 pour 100 d'un carbure C^4H^8 avec une certaine quantité des carbures liquides condensés.

J'ai essayé de préparer l'amylène par la même méthode, mais je n'ai obtenu qu'un liquide très complexe, passant, à la distillation, de 30° à 150°.

A ce mode de catalyse se rapportent la préparation des *oximes* et des *hydrazones,* dont j'ai déjà parlé, et celle de l'*acroléine* qui fera l'objet d'une nouvelle Communication.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme des réactions photochimiques et la formation des principes végétaux; décomposition des solutions sucrées.* Note de MM. **Daniel Berthelot** et **Henry Gaudechon**, présentée par M. Guignard.

L'activité photochimique des sources riches en rayons ultraviolets, telle qu'elle ressort de nos expériences antérieures (*Comptes rendus*, t. 150, p. 1169, 1327, 1517 et 1690), offre les traits suivants : la température des réactions est abaissée et l'on observe au-dessous de 100° des oxydations et décompositions qui ne se produisent habituellement qu'au rouge; la vitesse des réactions est accélérée; elles sont réversibles; enfin ces rayons jouissent d'un grand pouvoir de polymérisation, le degré de condensation atteint étant de suite très élevé, comme le montre le cas de l'acétylène, où l'on n'obtient pas de benzène, mais un polymère solide.

Ces quatre traits rapprochent l'action de la lumière de l'activité chimique des êtres vivants et spécialement des végétaux, chez lesquels plusieurs des caractères précédents sont attribués à l'action des diastases ou ferments, qui apparaît comme comparable à certains égards à celle de la lumière.

Le mécanisme photochimique paraît plus voisin que les anciens procédés de laboratoire de la marche suivie par la nature dans la formation des principes végétaux et permet de s'en faire l'idée suivante :

1° Synthèse (aux dépens de la vapeur d'eau, de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque) des composés méthylés tels que aldéhyde formique, amide formique, acide formique, dont les synthèses photochimiques ont été décrites dans nos Notes précédentes;

2° Condensation immédiate des produits formés;

3° Décomposition ultérieure des corps condensés par fermentations, processus photochimiques ou analogues.

D'après cela, parmi les composés linéaires, les corps méthylés seraient seuls formés directement; les composés éthylés, propylés, etc., proviendraient du dédoublement de produits plus complexes engendrés par la lumière.

A l'appui de ces vues, disons que nous avons constaté dans de nombreux essais, que tandis que les corps méthylés prennent naissance facilement et en proportion notable par synthèse photochimique, l'obtention des corps éthylés par les réactions analogues est difficile et incertaine. Il semble bien qu'on ait là une image de ce qui se passe dans la nature végétale, où les composés méthylés (éthers, amines, etc.) sont très fréquents et les composés éthylés moins nombreux.

Une autre remarque générale est la suivante : la décomposition des matières organiques par les rayons ultraviolets fait apparaître constamment comme produits

ultimes les gaz hydrogène, oxyde de carbone et méthane; souvent aussi on trouve l'anhydride carbonique, auquel s'ajoute l'eau dans les oxydations.

Par contre, nous n'avons décelé de gaz en C^2 que dans certains cas spéciaux, tels que la décomposition des acides, et à dose assez faible. Observons, d'ailleurs, que l'acétylène, l'allylène (qui donne un polymère analogue à l'acétylène, mais peu coloré) et l'éthylène ont une grande tendance à se polymériser à l'état solide ou liquide. Ajoutons qu'en présence d'oxygène la double liaison éthylénique et la triple liaison acétylénique se rompent pour donner naissance à des acides simples, et qu'en présence d'ammoniaque ces mêmes gaz donnent des composés cycliques; ainsi l'éthylène engendre des éthylènes-amines dont les chaînes latérales se soudent pour former des corps voisins de la pyrrolidine et de la pipéridine, et où l'on retrouve les noyaux des alcalis végétaux. Nous en poursuivons l'étude en ce moment.

Parmi les réactions de décomposition, nous avons mesuré les gaz produits par le rayonnement de la lampe à mercure sur les corps ayant les fonctions organiques suivantes : alcool, aldéhyde, acide, acétone, amide; nous en donnerons les tableaux dans une prochaine Note; les corps étaient soit à l'état pur (solide ou liquide), soit dissous dans l'eau.

Quand on opère sur des solutions aqueuses, il faut noter que l'eau est décomposée par les rayons ultraviolets en hydrogène, qu'on retrouve dans le gaz, et oxygène, dont on ne retrouve que de faibles doses, et qui reste dissous; les volumes de gaz dégagés par l'eau distillée sont toujours faibles par rapport à ceux que dégagent les solutions organiques dans les mêmes conditions.

Voici, à titre d'exemple, les volumes dégagés par diverses solutions sucrées typiques au titre de 10 pour 100, exposées 10 heures à 2^{cm} environ de la petite lampe à 110 volts. La température s'élevait entre 80° et 90°.

On remarquera que le CO^2 trouvé ne représente pas le CO^2 total, une fraction mal connue restant dissoute dans la liqueur. Pour la diminuer nous avons opéré avec 3^{cm^3} de liquide placés sur le mercure. Avec 50^{cm^3} de liquide, nous avons vérifié que CO^2 restait dissous en presque totalité. On notera aussi qu'une petite partie des gaz d'abord formés peuvent disparaître ultérieurement par polymérisation à l'état solide ou liquide, ou se recombiner pour donner de nouveaux produits qui restent dissous dans l'eau : comme c'est le cas pour l'oxyde de carbone et l'hydrogène, qui, sous l'action des rayons ultraviolets, donnent toujours une certaine quantité d'aldéhyde formique. Pour rendre les analyses comparables, nous les rapportons à 100^{vol} de gaz combustible (et non à 100^{vol} de gaz total), et nous donnons, à titre d'indication présentant un certain intérêt, car les expériences ont été faites dans des conditions comparables, la quantité de CO^2 que nous avons trouvée dans les mélanges, en plus des 100^{vol} de gaz combustible.

	CO.	CH^4.	H^2.	CO^2.
Lévulose...........	83	8	9	15
Glucose............	12	12	76	22
Maltose............	12	11	77	21
Saccharose.........	45	8	47	16

Au degré de précision des analyses, et en remarquant qu'il existe tou-

jours un peu d'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, on peut dire que :

1° Le glucose, sucre à fonction aldéhydique, donne volumes sensiblement égaux d'oxyde de carbone et de méthane, et environ 6 fois autant d'hydrogène;

2° Le lévulose, sucre à fonction cétonique, donne environ 10 fois autant d'oxyde de carbone que de méthane; le dégagement gazeux pour ce sucre est particulièrement rapide et abondant;

3° Le maltose, qui se dédouble en deux molécules de glucose, donne les mêmes volumes de gaz que le glucose;

4° Le saccharose, qui se dédouble en glucose et lévulose, donne les divers gaz en proportions intermédiaires entre ces deux corps.

CRYPTOGAMIE. — *Sur une nouvelle moisissure du tannage à l'huile, le* Monascus Olei. Note de M. **André Piedallu**, présentée par M. Mangin.

Dans une précédente Note [1], j'ai décrit, d'après les diagnoses, sous le nom de *Monascus purpureus*, une moisissure que j'ai trouvée dans des fonds de bidons d'huile dite du Japon et dans des peaux en huile préparées pour le chamoisage.

J'ai voulu vérifier l'identification du *Monascus purpureus* de Went avec l'espèce que j'ai découverte, ce que j'ai pu faire grâce aux deux échantillons de *M. purpureus* et de *M. Barkeri* qui m'ont été communiqués gracieusement par la Mycothèque d'Amsterdam.

J'ai cultivé ces deux moisissures comparativement avec la mienne sur milieux divers, et j'ai observé certaines différences que je crois de nature à caractériser un nouveau *Monascus*, pour lequel je propose le nom de *Monascus Olei*. Ces différences sont les suivantes :

Température. — L'optimum de température les différencie nettement en deux groupes.

Tandis que le *M. Barkeri* a son optimum vers 25° et ne se développe presque plus à 30°, le *M. purpureus* et le *M. Olei* ont le leur entre 30° et 40°.

Le *M. purpureus* qui pousse jusqu'à 47° ne se développe plus à 48°.

Le *M. Olei* pousse jusqu'à 46° et cesse de végéter à 47°.

---

[1] *Comptes rendus*, 22 février 1909.

Aspect des cultures. — Le mode de végétation de ces deux dernières moisissures est d'ailleurs différent.

Le *M. purpureus* donne des gazons plus ou moins proéminents affectant le plus souvent la forme de demi-sphères, qui, aux températures de 25° à 35°, ont la surface garnie de filaments mycéliens érigés, leur donnant un aspect étoilé de coloration rouge plus ou moins pourpré ou ocracé. Le *M. Olei* donne des gazons étalés, blancs plus ou moins rosés, fleur de pêcher parfois rouge clair plus ou moins violacé sur les milieux amylacés. Les gazons d'abord ras sont plus tard efflorescents, puis finement floconneux, le substratum n'est généralement pas déformé.

Dans les milieux liquides, particulièrement dans le bouillon de carotte en boîte de Roux, le *M. purpureus* se développe d'abord dans la masse du liquide en flocons mycéliens d'une teinte brun clair; au bout de deux ou trois jours la culture se développe en surface et prend une teinte rouge pourpre plus ou moins foncé ou plus souvent rouge brique; les îlots de surface souvent se plissent, se crispent et prennent une allure tourmentée. A cet état le *M. purpureus* donne généralement peu de périthèces qui semblent mûrir assez mal. Au contraire, le *M. Olei*, dans le même milieu, se développe en surface, sa teinte d'abord blanche passe légèrement au rose, puis, souvent, prend une jolie teinte fleur de pêcher; il produit des périthèces en grand nombre, qui mûrissent très vite; ce fait paraît assez constant sur les différents milieux.

J'ai, au cours de mes travaux, cherché un milieu simple, exempt d'éléments hydrocarbonés, qui puisse me servir de base pour faire varier ceux-ci. J'en ai donné la composition dans la précédente Note; il m'a donné d'excellents résultats, en particulier pour cultiver les moisissures des différentes huiles.

Dans ce liquide auquel j'ajoute 10 pour 100 de glycérine, en boîte de Roux le *M. purpureus* donne une culture abondante de couleur jaune chamois vif, le *M. Olei* une couleur blanche parfois très légèrement crème.

J'ajoute à ce liquide 2g,5 pour 100 d'agar-agar et j'obtiens un milieu excellent pour différencier à première vue à 25° les trois moisissures.

En effet, tandis que le *M. Barkeri* se développe très vite en petites colonies circulaires blanc grisâtre, plus lentement le *M. purpureus* s'étale et prend au bout de quelques jours une coloration jaune chamois vif allant jusqu'à l'orangé, et le *M. Olei* une coloration blanche légèrement crème à la longue. Sur les milieux solides, à partir de 40°, les colorations ne se manifestent plus, mais elles réapparaissent le plus souvent lorsqu'on ramène les cultures à des températures plus basses.

Le lait semble être aussi un bon milieu de différenciation. Le *M. Olei* donne dès le 2e jour une coloration rouge vif dans la crème, qui s'accentue et gagne tout le haut du tube; le *M. purpureus* donne aussi une coloration rouge, mais bien plus tardive, seulement vers le 6e et le 7e jour, et toujours beaucoup moins abondante; de plus le rouge est plus brun; le *M. purpureus* digère complètement le lait, tandis que le *M. Olei* le digère mal.

Le mycélium de ces deux moisissures qui paraissent assez voisines présente dans les mêmes milieux quelques différences, de même les périthèces. Nous reviendrons ultérieurement sur ces points importants pour les préciser.

Les données qui précèdent m'autorisent donc à considérer l'espèce que j'ai découverte, et que je désignerai sous le nom de *Monascus Olei*, comme différente du *Monascus purpureus*.

PHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des échanges azotés.* Note de M. **Henri Labbé**, présentée par M. A. Dastre.

Dans le voisinage du minimum azoté, dont la valeur n'est pas encore fixée avec précision, la possibilité d'obtenir des équilibres azotés différents chez le même individu n'a pas été fréquemment mise en évidence. A ce point de vue, l'expérience que nous relatons ci-dessous nous paraît susceptible d'amener à diverses conclusions qui intéressent à la fois la question des échanges azotés et l'urologie. Cette expérience peut être, en même temps, considérée comme une vérification de l'isodynamie, au voisinage du minimum azoté.

L'auto-observation, analytiquement résumée dans nos Tableaux, montre qu'en un temps très court, l'ingestion azotée de valeur moyenne (soit chez l'homme, $0^g,16$ d'azote par kilogramme corporel; calculé en albumine, 1^g d'albumine par kilogramme corporel) peut être abaissée de près de moitié et amenée ainsi à un chiffre bas, voisin du minimum azoté, avec conservation de la santé, du poids et obtention de l'équilibre azoté.

H. L. (30 ans), poids moyen 60^{kg}, habitué aux régimes modérément azotés et relativement riches en substances hydrocarbonées, fut soumis, à partir du 10 octobre 1905, à un régime comportant environ 1^g d'albumine (azote calculé en) par kilogramme corporel. La période préliminaire ou d'égalisation, poursuivie deux jours, aboutit à la constatation de l'équilibre azoté. A dater du 13 octobre, le même régime fut continué deux jours faisant partie de l'expérience, avec récolte totale des excreta. Le troisième jour, on baissait sensiblement le niveau de l'ingestion azotée, de même le cinquième jour. La quantité d'azote ingéré devint ainsi très faible et tomba finalement aux environs de $0^g,5$ (calculée en albumine) par kilogramme corporel.

Cette quantité d'albumine est au voisinage de celles qui ont été indiquées comme représentant le minimum azoté.

L'alimentation, divisée en trois repas quotidiens, fut pesée avec grande précision. Elle avait été choisie de telle nature que chaque aliment put être pesé cru et consommé intégralement, sans aucun déchet. La teneur de tous les aliments, en

azote, fut déterminée par dosages directs (Kjeldahl), pratiqués sur des lots constitués à l'avance et servant pour la durée de l'expérience.

C'est à ces précautions que les résultats ci-contre empruntent leur intérêt. Les excreta (urines et matières fécales) furent recueillis sans aucune perte, et dans des conditions de propreté et d'antiseptie essentielles à la base de recherches de ce genre (notamment pour la détermination de l'azote ammoniacal, de l'azote purique, etc.)

Nous donnons les menus du premier et du dernier jour d'expérience et nous inscrivons leur valeur en azote, albumine (par calcul), matières grasses, matières sucrées et hydrocarbonées.

L'organisme, invariable de poids pendant toute la durée de l'expérience, s'est comporté comme un enregistreur d'entrées et sorties azotées. Ainsi en témoigne le bilan azoté qui accompagne le tableau des ingestions et éliminations ci-dessous :

14 octobre.

Nature des denrées.	Poids total (crû).	Azote dosé.	Albumine (par calc.).	Matières hydroc. et sucr.	Matières grasses.
	g	g	g	g	g
Rosbif.......	100	3,880	»	1,00	15,00
Nouilles.....	60	1,872	»	42,46	0,44
Pain.........	240	2,900	»	130,32	2,54
Beurre......	80	0,288	»	0,40	66,96
Biscuits F. P.	60	0,534	»	43,14	5,28
Figues.......	100	0,450	»	63,40	1,35
Banane......	62	0,150	»	13,95	0,34
Marrons.....	50	0,372	»	19,80	1,25
Sucre.......	28	»	»	28,00	»
Thé (infusion très légère).	»	»	»	»	»
Totaux..		10,446	65,28	342,47	93,16
Total en calories.		2374cal,46			

19 octobre.

Nature des denrées.	Poids total.	Azote dosé.	Albumine (par calc.)	Matières hydroc. et sucr.	Matières grasses.
	g	g	g	g	g
Veau.........	15	0,631	»	0,10	1,27
Nouilles......	30	0,936	»	21,24	0,22
Pain..........	125	1,512	»	67,90	1,30
Beurre.......	90	0,324	»	0,50	75,33
Biscuits F. P..	300	1,290	»	215,70	26,40
Pom. de terre.	20	0,178	»	4,20	0,03
Bananes......	192	0,480	»	43,29	1,05
Chocolat.....	20	0,412	»	13,88	4,86
Sucre.........	28	»	»	28,00	»
Bonbons (gomme sucrée.........	50	0,120	»	47,25	»
Thé (infusion très légère).	»	»	»	»	»
		5,883	36,75	442,06	110,46
		2794cal,45			

L'étude critique des chiffres précédents se résume dans les conclusions suivantes :

1° Le sujet, qui était en équilibre azoté au début de l'expérience, est de nouveau en équilibre azoté à la fin de l'expérience. Mais le chiffre qui mesure son élimination azotée est tombé rapidement (en moins de six jours) à la moitié environ de la valeur qu'il avait au début de l'expérience.

2° L'élimination des substances organiques urinaires (extrait non minéral) a varié de la même façon que l'azote ingéré et excrété.

Dates.	Urines. Vol. urin.	Extr. total 100° pour 24 h.	Extr. minér. pour 24 h.	Extr. organ. pour 24 h.	Azote total pour 24 h.	Azote uréiq. pour 24 h.	Azote ammoniacal pour 24 h.	Azote créatinique pour 24 h.	Azote purique pour 24 h.	Azote complémentaire pour 24 h.	Azote indosé pour 24 h.	Mat. indosées à 100° pour 24 h.	Matières fécales. Poids total.	Humidité p. 100.	Mat. sèch.	Azote total des mat. sèch.	Azote total pour 24 h.	Azote ingéré aliment. pour 24 h.	Azote excrété pour 24 h.
14 octobre.......	2505	41,93	15,28	26,65	8,55	7,30	0,56	0,110	0,19	1,25	0,39	8,50	281	81,7	18,30	4,31	2,200	10,446	10,65
15 »	1785	37,12	11,99	25,13	8,14	6,88	0,58	0,092	0,20	1,26	0,37	7,72	90	88,6	11,40	4,62	0,474	10,690	8,61
16 »	2600	34,72	12,02	22,70	7,38	6,26	0,38	0,068	0,20	1,12	0,48	8,07	438	88,15	11,85	4,80	0,830	7,006	8,21
17 »	1695	28,17	13,39	19,78	6,64	5,49	0,40	0,067	0,18	1,15	0,49	6,86	»	»	»	»	1,450	7,138	8,09
18 »	1940	26,57	10,98	15,59	5,50	4,65	0,43	traces	0,16	0,85	0,26	4,64	24	75,0	25,0	5,90	0,442	5,883	5,72
19 »	2365	26,96	12,35	14,61	5,55	4,56	0,54	traces	0,18	0,99	0,27	3,61	6	75,0	25,0	5,90		5,883	5,77

Moyennes des chiffres précédents pour les périodes initiale et terminale (3 *premiers jours* — 3 *derniers jours*).

Ire période.......	»	»	»	24,82	8,02	6,81	0,50	»	0,20	1,21	0,41	8,80	»	86,13	13,85	4,57	1,168	9,38	9,15
IIe période.......	»	»	»	16,66	5,89	4,90	0,45	»	0,17	0,99	0,34	5,03	»	75,00	25,00	5,90	0,630	6,30	6,52

BILAN.

Azote ingéré (pendant toute la durée de l'expérience).	Azote excrété (pendant toute la durée de l'expérience). Azote urinaire.	Azote fécal.
47g,046	41g,66	5g,396
	47g,056	

Soit : excédent d'azote excrété.................................... + 0g,01

3° Les substances organiques urinaires non dosées (parce qu'elles sont de constitution inconnue, ou de dosage précis difficile ou impossible) ont suivi dans leur élimination une loi similaire. Leur quantité totale est proportionnelle aux quantités d'azote ingérées et excrétées. La part qui revient aux vestiges des échanges ternaires dans la constitution des déchets urinaires peut donc, jusqu'à présent, être considérée comme peu importante.

4° L'élimination de la créatinine a diminué en même temps que l'ingestion des substances azotées, notamment celles d'origine animale.

5° L'azote ammoniacal est resté sensiblement fixe d'un bout à l'autre de l'expérience.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'individualité de la cellase et de l'émulsine.* Note de MM. Gabriel Bertrand et A. Compton, présentée par M. E. Roux.

La nouvelle diastase ou cellase signalée par l'un de nous, en collaboration avec M. Holderer ([1]), dans plusieurs espèces végétales, possède comme caractère fonctionnel d'hydrolyser le cellose. On sait que ce dernier est un saccharide réducteur dont les rapports avec la cellulose sont les mêmes que ceux du maltose avec l'amidon. Le résultat de l'hydrolyse est la mise en liberté de deux molécules de glucose ordinaire.

La distinction de la cellase d'avec la maltase, la sucrase, la tréhalase et la plupart des diastases analogues a été bien établie. Seul, le point de la démonstration concernant les rapports de la cellase avec l'émulsine a pu paraître un peu faible, car on n'a pas réussi à obtenir de préparation diastasique active exclusivement sur le cellose ou sur l'amygdaline. Il n'a été possible de conclure, contrairement à une opinion exprimée par E. Fischer et G. Zemplén ([2]), à la non-identité des deux diastases qu'en utilisant certains caractères dont la nouveauté était capable d'atténuer la valeur.

Il nous a paru nécessaire, étant donné l'intérêt théorique de la question, de chercher des arguments moins discutables. Nous en avons trouvé un

---

([1]) Gabriel Bertrand et M. Holderer, *Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 1385, et t. 150, 1910, p. 230.

([2]) *Ann. der Chem.*, t. CCCLXV, 1909, p. 1.

dans la grande variabilité de la richesse relative en cellase et en émulsine des préparations diastasiques d'origines différentes.

Nous avons extrait, en général par épuisement à l'eau chloroformée et précipitation par l'alcool, les diastases contenues dans un certain nombre de graines et dans le son de froment. Après avoir été débarrassées des matières coagulables par une dissolution dans l'eau pure et une nouvelle précipitation, ces préparations diastasiques ont été desséchées dans le vide.

Nous avons ensuite déterminé, par tâtonnements, la quantité de chacune de ces préparations qui est nécessaire pour dédoubler, dans des circonstances identiques (concentration en substance dédoublable, température et durée de l'expérience) : 1° un certain poids de cellose; 2° le poids équimoléculaire d'amygdaline. Autrement dit, nous avons mesuré d'une manière relative, l'activité de chacune des préparations diastasiques vis-à-vis du cellose et vis-à-vis de l'amygdaline.

Il est bien évident que, dans ces conditions, si la cellase et l'émulsine sont identiques, le rapport des deux activités doit être constant. Or comme on va le voir, ce rapport varie beaucoup, au contraire, suivant l'origine des préparations.

Voici le plan de nos expériences.

Pour déterminer la richesse en cellase, nous faisions agir un poids directement pesé de préparation diastasique sur $0^{g},050$ de cellose pur dissous dans 4^{cm^3} d'eau. Après 15 heures de contact, le mélange étant plongé dans un bain maintenu à la température de $+50°$, nous dosions le pouvoir réducteur. Nous faisions en même temps une expérience témoin dans laquelle les $0^{g},050$ de cellose étaient ajoutés à la solution diastasique, maintenue aussi 15 heures à $+50°$, seulement au moment du dosage. La quantité de sucre dédoublée était calculée d'après l'augmentation du pouvoir réducteur [1]. Afin de rester dans de bonnes conditions pratiques, nous avons pris comme terme absolu de comparaison la quantité de diastase qui hydrolysait seulement 50 pour 100 du cellose.

Pour déterminer l'activité de l'émulsine, nous avons opéré d'une manière analogue, mais, afin d'obtenir une quantité d'acide cyanhydrique suffisante pour un bon dosage, nous prenions un poids relatif d'amygdaline cinq fois plus grand que celui du cellose, soit $\frac{0,50 \times 511 \times 5}{342} = 0^{g},373$, dissous dans 20^{cm^3} d'eau. L'acide cyanhydrique était dosé, après distillation à la vapeur, par la méthode de Denigès [2]. Ici encore nous avons pris comme terme absolu de comparaison la quantité de diastase qui hydrolysait la moitié du glucoside.

(1) G. BERTRAND et M. HOLDERER, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. VII, 1910, p. 177.
(2) DENIGÈS, *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, t. VI, 1895.

Lorsqu'une préparation était si active qu'il aurait fallu en peser des quantités trop petites, inférieures à 5^{mmg}, nous préférions réduire la durée de l'expérience, puis, par le calcul (en admettant une action proportionnelle au temps), ramener les résultats à la durée normale de 15 heures. Lorsque, au contraire, l'activité était très faible et aurait exigé des poids considérables de diastase (plusieurs grammes par expérience), nous cherchions seulement à nous rapprocher le plus possible du terme de comparaison, sans augmenter la durée de l'expérience, et (admettant une action proportionnelle au poids de diastase) nous calculions la quantité qui aurait été nécessaire pour obtenir une hydrolyse de 50 pour 100.

Toutes les préparations que nous avons examinées ne renfermaient pas des quantités facilement appréciables de cellose et d'émulsine. Certaines n'en contenaient que des traces ou même pas du tout (¹). Nous ne donnons ici que les résultats obtenus avec des préparations suffisamment actives pour qu'il soit possible de compter sur les dosages.

Afin de faciliter les comparaisons, les résultats sont exprimés par les quantités, en milligrammes, de préparations diastasiques nécessaires pour décomposer la moitié d'une molécule-milligramme, soit de cellose (C), soit d'amygdaline (A) (le volume de la dissolution étant de $27^{cm^3},5$, la température de + 50° et la durée de l'expérience de 15 heures).

Origine de la préparation.		C.	A.	$\frac{C}{A}$.
Amandes d'abricots		69,36	0,81	85,63
Amandes douces		40,22	0,63	63,84
Graines de maïs.	1re préparation	2284	1155	1,98
	2e préparation	2360	1343	1,75
Son de froment.	1re préparation, âgée de 3 ans	745	1250	0,60
	2e préparation, récente	273	408	0,67
	3e préparation, récente	385	610	0,63

En montrant que la cellase et l'émulsine s'accompagnent en proportions très variables suivant les plantes, ces résultats établissent d'une manière très nette l'individualité de chacune des deux diastases.

(¹) Notons en passant que nous n'avons pas trouvé de cellase ni d'émulsine dans les préparations diastasiques extraites des graines de Moutarde blanche et des graines de Perse, bien que ces préparations aient été très riches, la première en myrosine, la seconde en rhamninase.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la non-existence de lécithines libres ou combinées dans le jaune d'œuf.* Note de M. **N.-A. Barbieri.**

J'ai déjà indiqué une méthode d'analyse immédiate du jaune d'œuf qui permet de séparer d'une part la vitelline parfaitement blanche et pure, de l'autre, tous les principes solubles dans le sulfure de carbone ([1]). La masse pâteuse jaunâtre qu'on sépare de l'extrait du jaune d'œuf après élimination préalable de l'huile d'œuf, de la tristéarine, de la cholestérine et de l'ovine ([1]), est généralement connue sous le nom de *lécithine*.

Mais la matière ainsi obtenue, même après qu'elle a été dissoute dans l'alcool, précipitée par le chlorure cadmique et régénérée de ce précipité, n'est pas un principe défini. En voici la preuve. Cette matière étant dissoute dans l'alcool absolu, abandonne après quelque temps de l'huile et de la cholestérine qu'on sépare par décantation. On évapore alors complètement cette solution alcoolique : le résidu est dissous dans l'éther.

1. Cette solution éthérée est soumise à la dialyse pendant 2 ou 3 semaines en ayant soin de renouveler les eaux du dialyseur et de remplacer par une nouvelle quantité d'éther celui qui s'évapore. Ce dialyseur doit être placé sous une cloche.

2. Les eaux du dialyseur se colorent en jaune ; elles sont réunies et forment la Partie I : *Principes solubles dans l'eau.*

Lorsqu'on arrive à constater que les eaux du dialyseur ne se colorent plus en jaune, on reprend par un excès de chloroforme la masse gélatineuse éthérée restée dans le dialyseur.

3. On évapore le chloroforme de cette solution et le résidu est repris par un excès d'éther. La solution éthérée est trouble. On abandonne cette solution éthérée à 0° pendant plusieurs jours.

Il se fait un dépôt brunâtre, gélatineux, qu'on sépare par décantation. Ce dépôt dissous dans l'alcool forme la Partie II : *Principes solubles dans l'alcool.*

La solution éthérée privée du dépôt précédent est de nouveau soumise à l'action prolongée du froid à 0°. On élimine le nouveau dépôt qui se forme.

([1]) *Comptes rendus*, 8 juillet 1907.

Il est soluble dans l'alcool et lui aussi est additionné à la Partie II. On répète ainsi l'opération tant que la dernière solution éthérée soumise à l'action prolongée du froid à 0° ne se trouble pas. On a alors la Partie III : *Principes solubles dans l'éther*. C'est la principale.

On voit ainsi que de la solution primitive éthérée on retire par cette méthode trois fractions bien distinctes que j'examinerai séparément.

PARTIE I : *Principes solubles dans l'eau*. — *a*. On évapore la totalité de l'eau. Le résidu (α) jaunâtre, pâteux, légèrement acide, ne contient ni sulfates, ni chlorures; mais on y trouve : Ph, 1,40 pour 100; S, 0,85 pour 100. Ses cendres, en proportion de 6,25 pour 100, contiennent : Ph, 12,75 pour 100.

b. Une partie de ce résidu (α) est soumise à l'hydrolyse (1 pour 100 de H^2SO^4) pendant 3 jours au bain-marie. Dans la solution concentrée après élimination complète du H^2SO^4, on ajoute du chlorure de platine, et un excès d'alcool qui provoque un précipité de chloroplatinate (29,75 de la masse employée). Ce précipité insoluble dans l'alcool est dissous dans l'eau, d'où il cristallise en aiguilles jaunâtres par évaporation rapide, ou en beaux prismes par évaporation lente. Ces cristaux fondent à 215° mais en se décomposant. L'analyse de ce chloroplatinate a donné

$$C = 19,45, \quad H = 7,95, \quad N = 4,43, \quad Pt = 31,10,$$
$$Cl = 33,12, \quad S = 0,56, \quad O = 3,39.$$

Le chlorhydrate correspondant forme une masse hygroscopique, vaguement cristalline, qui est soluble dans l'alcool chloroformique et qui contient S = 0,42 pour 100.

c. La liqueur d'où le chloroplatinate a été séparé après élimination complète du platine par H^2S à chaud et de HCl par un peu de baryte, est évaporée au bain-marie, et le résidu repris par l'alcool chloroformique abandonne à l'évaporation un corps d'une couleur jaune ambre qui contient S = 1,10 pour 100. Cette *Partie I ne contient donc pas de choline libre ou combinée.*

PARTIE II : *Principes solubles dans l'alcool*. — Ces principes, comme on l'a vu plus haut, se séparant de l'éther par refroidissement, ne peuvent donc pas contenir de lécithines. Cette partie est d'ailleurs d'une faible masse. On évapore l'alcool et le résidu pâteux, jaune brunâtre, soumis à la dialyse, abandonne encore une petite quantité de principes examinés dans la *Partie I*. Ce résidu ainsi purifié est soumis à l'hydrolyse sulfurique à 1 pour 100 au bain-marie. Il se forme deux couches, l'une liquide (*a*) et l'autre solide (*b*) qui surnage. Celle-ci est séparée par filtration et soumise à la saponification par la potasse alcoolique. On en sépare ainsi de l'acide oléique, de l'acide margarique et de la glycérine. L'acide margarique fond à 59°; son analyse a donné :

$$C = 75,53, \quad H = 12,09, \quad O = 12,38.$$

La couche liquide (*a*) fournit 13,71 pour 100 d'un chloroplatinate fusible à 215° et complètement analogue au chloroplatinate analysé dans la Partie I.

PARTIE III : *Principes solubles dans l'éther.* — A cette partie, la plus importante par sa masse et qui devrait contenir la totalité des lécithines, on ajoute un excès d'alcool méthylique. Par évaporation de l'éther à l'air il se forme un dépôt huileux qui ne contient que des traces d'azote. L'alcool méthylique laisse précipiter peu à peu de la trymargarine. *On n'y trouve sensiblement aucun autre corps azoté.*

100g de la matière extraite du jaune d'œuf, soluble dans l'éther et connue vulgairement sous le nom de *lécithine*, ont donné seulement 5g,55 d'un chloroplatinate fusible à 215° et parfaitement analogue aux chloroplatinates ci-dessus examinés ($N = 4,43$ pour 100, alors que la choline veut $N = 20,79$ pour 100).

Les cendres de ce mélange appelé *lécithine* contiennent 90 pour 100 de phosphates solubles et 10 pour 100 de phosphates insolubles.

Dans le produit d'hydrolyse par H^2SO^4 de 100g de vitelline pure, je n'ai trouvé ni choline, ni glycérine, ni acides gras. Je conclus à l'absence de lécithines combinées.

Les cendres de la vitelline contiennent environ 80 pour 100 de phosphates insolubles et 20 pour 100 de phosphates solubles.

En résumé, dans ces recherches laborieusement exécutées sur 3000 jaunes d'œuf, je pense établir que :

1° Les corps gras proprement dits peuvent être entièrement enlevés au jaune d'œuf à l'aide de solvants neutres et dans un état de presque absolue pureté. Par saponification, ils donnent seulement la glycérine et les acides gras correspondants.

2° Ces corps gras tiennent en solution des principes azotés qui peuvent en être séparés par simple dialyse et sans qu'intervienne aucune hydrolyse acide ou basique. Parmi *ces principes azotés on ne trouve pas de choline.*

3° Le phosphore n'est pas uni à la glycérine sous forme de lécithine, car il passe à la dialyse. Il semble que le phosphore qu'on y trouve provienne en tout ou en partie des phosphates solubles et dialysables.

PATHOLOGIE. — *Sur l'immunité dans le paludisme des Oiseaux. Conservation* in vitro *des sporozoïtes de* Plasmodium relictum. *Immunité relative obtenue par inoculation de ces sporozoïtes.* Note de MM. **Étienne Sergent** et **Edmond Sergent**, présentée par M. E. Roux.

Il est admis par la plupart des auteurs que le paludisme provoque, chez les hommes qui en ont été atteints, un certain degré d'immunité. Celle-ci n'est pas absolue, mais relative : les vieux paludéens soumis à des réinfections présentent des accès, mais d'ordinaire très bénins.

Nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible de mettre de suite

les sujets exposés au paludisme dans cet état d'immunité relative, en leur évitant l'épreuve dangereuse de l'infection primitive.

Le paludisme humain se prête mal à l'expérimentation, l'Homme et certains anophélines étant seuls sensibles au virus. Nous avons donc porté nos recherches sur le paludisme des Oiseaux, qui a servi de sujet d'études à Ronald Ross, quand il démontra la transmission du paludisme par les Moustiques.

Nous avons d'abord vérifié que les canaris, qui guérissent d'une infection primitive grave par le *Plasmodium relictum*, ont acquis une immunité relative vis-à-vis des réinfections expérimentales. Nous avons alors cherché à quel stade on pouvait essayer de transformer le virus paludéen en vaccin.

L'évolution du *Plasmodium relictum* chez l'Oiseau et le Culicine est analogue à celle des *Plasmodium* du paludisme humain chez l'Homme et l'Anophéline. On sait que, dans l'un et l'autre cas, l'évolution asexuée de l'hématozoaire s'accomplit chez le Vertébré et que les phénomènes sexués ne peuvent évoluer que chez l'Invertébré : l'œuf fécondé, absorbé avec le sang par le Moustique, se loge dans les parois de l'estomac, y grossit beaucoup et donne naissance à un grand nombre de petits germes appelés *sporozoïtes* qui sont mis en liberté dans la cavité générale du corps. Ils se réunissent presque tous dans les glandes salivaires de l'Insecte où ils peuvent rester de longs mois en état de vie latente. Sous cette forme de sporozoïtes, les *Plasmodium* ressemblent beaucoup, comme nous l'avons montré [1], aux Flagellés à qui on est tenté de les rattacher phylogénétiquement. Les sporozoïtes sont inoculés aux Vertébrés, avec la salive du Moustique, au moment de la piqûre.

Il nous a paru préférable de nous servir du virus paludéen sous cette forme de sporozoïtes, commode à manier, pour essayer d'en faire un vaccin.

Les thorax de 1 ou 2 *Culex* à sporozoïtes sont broyés sur une lame de verre stérile dans 2 ou 3 gouttes d'eau physiologique [2]. Le liquide tenant en suspension les sporozoïtes est conservé, dans des tubes effilés fermés à la lampe, pendant un certain nombre d'heures, à des températures variant de 2° à 23° [3]. Ces sporozoïtes sont ensuite inoculés sous la peau à des canaris (indemnes et sensibles).

Dans un cas, après 24 heures, la virulence a été conservée entière.

Dans 2 cas, après 24 heures, la virulence a été très atténuée : l'infection obtenue a été très faible.

Dans 21 cas, après un temps de conservation *in vitro* variant de 12

---

(1) *Comptes rendus*, 24 août 1908.

(2) L'eau bouillie donne les mêmes résultats que l'eau physiologique.

(3) Nous n'avons pas encore déterminé de différences dans l'action des diverses températures.

à 48 heures, l'infection primitive ne s'est pas manifestée à l'examen microscopique, répété tous les jours pendant 2 semaines, puis tous les 2 jours indéfiniment.

Les inoculations d'épreuves étaient opérées par la piqûre de moustiques infectés.

Chez 44 canaris témoins, 44 infections graves d'emblée (quelques-unes mortelles).

Chez les canaris inoculés préalablement avec des sporozoïtes conservés *in vitro*, dans les 2 cas où il y avait eu infection primitive très faible, on a observé, à la suite de la piqûre d'épreuve, une immunité relative (infection faible ou pas d'infection). Dans les 21 cas où il ne semblait pas y avoir eu d'infection primitive, 5 fois l'immunité relative a été obtenue d'emblée.

En résumé, les 44 témoins prennent toujours une infection intense primitive, quelques-uns y succombent.

Sur 24 canaris inoculés avec des sporozoïtes conservés *in vitro*, 7 ont une infection légère ou pas d'infection, et échappent, lors de la piqûre d'épreuve, à l'infection primitive grave des témoins. Ils ont donc acquis une immunité relative. Chez un seul, l'infection est sévère. Chez 16, pas d'infection, pas d'immunité.

On peut donc conclure :

1° Les canaris acquièrent, après une première infection paludéenne, une immunité relative, comme les hommes paludéens (acclimatement des vieux colons au paludisme).

2° Il est possible d'éviter les risques que fait courir l'infection primitive inoculée par la trompe des moustiques, en inoculant aux sujets des sporozoïtes conservés *in vitro*. L'infection vaccinante est alors très faible ou nulle.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les courants telluriques*. Note de M. B. **Brunhes** (1), présentée par M. E. Bouty.

L'objet de ces expériences est d'étudier les courants telluriques entre des points situés à différentes profondeurs dans le sol.

(1) Ces expériences forment la suite de celles que feu B. Brunhes a communiquées à l'Académie le 5 juillet 1909. Elles ont été interrompues dès le début par sa mort et continuées par MM. David et Lamotte.

Dans un puits vertical des mines de Messeix (Puy-de-Dôme), ancien puits d'exploitation actuellement abandonné, sont installées trois prises de terre : la première (A) au niveau du sol, la deuxième (B) à 54^m, la troisième (C) à 150^m de profondeur.

Ces prises sont reliées aux galvanomètres par trois lignes de 400^m environ : ces lignes sont installées sur des poteaux, sauf sur un parcours de 6^m environ, à la traversée d'un chemin au-dessus duquel courent les lignes à haute tension (4000 volts) de la mine. Sur ce trajet les lignes sont souterraines, et à peu près normales aux lignes de haute tension.

La prise A est reliée à l'une des bornes d'un galvanomètre monté en voltmètre; la prise C à l'une des bornes du deuxième galvanomètre; les autres bornes sont reliées toutes les deux à la prise B.

Les déviations sont enregistrées par la photographie.

Pendant le travail de la mine, elles sont très grandes relativement à la valeur normale et irrégulières. Ces perturbations proviennent des courants vagabonds provoqués par le démarrage des locomotives (à 1000 volts continus) servant à la traction dans les galeries.

Pendant les heures de chômage, les courbes redeviennent régulières.

Résultats. — Les différences de potentiel entre A et B, d'une part, entre B et C d'autre part, sont de sens contraire, B étant négatif aussi bien vis-à-vis de C que de A.

Voici les résultats d'une observation par lecture directe, faite sur le même galvanomètre :

$$A\,(0^m) - B\,(54^m) = +17 \quad \text{div.}$$
$$B(54^m) - C(150^m) = -25 \quad \text{»}$$
$$A\,(0^m) - C(150^m) = -7,5 \quad \text{»}$$

Il existe donc quelque part, entre les niveaux 54 et 150, un point qui est au même potentiel que la surface du sol et, entre ce point et la surface, un point correspondant à un minimum de potentiel.

Le dispositif ne permet pas une mesure très exacte de la différence de potentiel; elle est de l'ordre de grandeur de 40 à 50 millivolts entre 0^m et 54^m.

Les courbes accusent chaque nuit des variations de la différence de potentiel, atteignant quelques millivolts (¹).

(¹) Il serait intéressant de rapprocher ces variations de celles observées dans d'autres circonstances, et, en particulier, de rechercher si elles se produisent parallèlement dans les deux circuits, et dans ce cas de comparer leurs amplitudes. Les courbes ne sont pas repérées avec une exactitude suffisante pour que je me risque à formuler sur ce point des conclusions prématurées (M. Lamotte).

M. Baudry, directeur des Mines de Messeix, et M. Fontaine, ingénieur, se sont prêtés à l'installation de ces expériences avec une libéralité et une bonne grâce, pour lesquelles il convient de les remercier sincèrement.

La séance est levée à 4 heures et demie.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 1er aout 1910.

École Normale supérieure, 5 juin 1910. *Inauguration du monument élevé à Pasteur.* Discours prononcés par MM. Doumergue, Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts; Darboux, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences; Lavisse, Directeur de l'École Normale; Tannery, Directeur des Études scientifiques à l'École Normale. Paris, Hachette et Cie; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Darboux.)

Ministère de l'Instruction publique. *Mission du Service géographique de l'Armée pour la mesure d'un arc de méridien équatorial en Amérique du Sud, sous le contrôle scientifique de l'Académie des Sciences,* 1899-1906; Tome III, fascicule 1 : *Angles azimutaux;* Tome IX, fascicule 3 : *Mollusques, Annélides, Oligochètes.* Paris, Gauthier-Villars, 1910; 2 vol. in-4°. (Présenté par MM. Bassot et Bouvier.)

The New Haven Mathematical Colloquium; Lectures delivered before Members of the American Mathematical Society in connection with the summer Meeting, held september 5th *to* 8th, 1906, *under the auspices of Yeale University,* by Eliakim Hastings Moore, Ernest Julius Wilczynski, Max Mason. New-Haven, 1910; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Darboux.)

Liste des publications scientifiques de M. W. Kilian, Correspondant de l'Institut. Grenoble, Allier frères, 1910; 1 fasc. in-8°.

La faune des Conches à « Hoplites Boissieri » du sud-est de la France, par M. W. Kilian. (Extr. des *Comptes rendus de l'Association française pour l'avancement des Sciences. Congrès de Lille,* 1900.) Paris; 1 fasc. in-8°.

Documents sur le Palmier à huile, par Aug. Chevalier. (*Les Végétaux utiles de l'Afrique tropicale française;* fasc. 8, 1re Partie.) Paris, A. Challamel, 1910; 1 fasc. in-8°.

Annales de l'Institut national agronomique (École supérieure d'Agriculture); 2e série, t. IX, fasc. 1. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1910; 1 vol. in-8°.

Précis analytique des travaux de l'Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Rouen, pendant l'année 1908-1909. Rouen, impr. Gagnard; Paris, A. Picard, 1910; 1 vol. in-8°.

Instituto central de Experiencias tecnico-forestales. *Semilla de pino silvestre; trabajos efectuados durante el año* 1909, *en los sequeros de estufa y de calor solar y en la estacion de ensayo de semillas,* por Miguel del Campo. Madrid, s. d.; 1 fasc. in-12.